



Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Σχολή Μηχανικών
Τμήμα Ναυπηγών Μηχανικών

Διπλωματική Εργασία

«Η μεθανόλη σαν ναυτιλιακό καύσιμο - προβλήματα και προοπτικές»



Όνοματεπώνυμο Σπουδαστή: Κασιμάτης Ανδρέας

Αριθμός Μητρώου: 51115041

Επιβλέπων καθηγητής: Αντώνιος Χατζηαποστόλου

ΑΙΓΑΛΕΩ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021



University of West Attica
School of Engineering
Department of Naval Architecture

Diploma Thesis

«Methanol as marine fuel – challenges and opportunities»



Student's Full Name: Kasimatis Andreas

Registration Number: 51115041

Supervisor: Antonios Hatziapostolou

EGALEO, FEBRUARY 2021



Πανεπιστήμιο Δυτικής Αττικής
Σχολή Μηχανικών
Τμήμα Ναυπηγών Μηχανικών

Διπλωματική Εργασία

«Η μεθανόλη σαν ναυτιλιακό καύσιμο – προβλήματα και προοπτικές»

Κασιμάτης Ανδρέας
Α.Μ.: 51115041

Επιβλέπων καθηγητής: Αντώνιος Χατζηαποστόλου

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή στις 2 Μαρτίου 2021

.....
Αντώνιος Χατζηαποστόλου
Αναπληρωτής Καθηγητής

.....
Γεώργιος Λιβανός
Αναπληρωτής Καθηγητής

.....
Δημήτριος Κουμπογιάννης
Αναπληρωτής Καθηγητής

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Κασιμάτης Ανδρέας του Ιωάννη, με αριθμό μητρώου 51115041 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Ναυπηγών Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του διπλώματος μου».

Ο Δηλών



Κασιμάτης Ανδρέας

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την χρήση της μεθανόλης ως ναυτιλιακό καύσιμο. Η διαθεσιμότητα της μεθανόλης δεν αποτελεί πρόβλημα, αφού χαρακτηρίζεται ως ένα από τα εμπορικότερα χημικά που διακινούνται παγκοσμίως. Ο κύριος λόγος που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως καύσιμο, είναι η ικανότητά της να συμμορφώνεται με τα αυστηρά πλαίσια που έχουν θεσπιστεί για τους αέριους ρύπους στη ναυτιλία.

Η εργασία αρχικά εξετάζει τα βασικά χαρακτηριστικά της μεθανόλης σαν καύσιμο και περιγράφει τις βασικές μεθόδους παραγωγής της. Στην συνέχεια αναλύεται το θεσμικό πλαίσιο του IMO με ιδιαίτερη αναφορά στα πλεονεκτήματα που προσφέρει η χρήση της μεθανόλης. Το μεγαλύτερο μέρος της διπλωματικής εργασίας ασχολείται με την μελέτη περίπτωσης μετασκευής ενός μικρού πλοίου μεταφοράς οχημάτων (M/S Jupiter), έτσι ώστε, αντί για καύσιμο πετρέλαιο, να χρησιμοποιεί μεθανόλη. Η μελέτη της μετασκευής αυτής αποτέλεσε το αντικείμενο ενός ερευνητικού έργου που χρηματοδοτήθηκε από τον Σουηδικό κρατικό φορέα ναυτιλίας και ο Ινστιτούτο Μεθανόλης, από το οποίο αντλήθηκαν πολλές πληροφορίες. Το έργο αυτό (SUMMETH - Sustainable Marine Methanol) ολοκληρώθηκε το 2018 και αφορούσε την μελέτη της δυνατότητας μικρών πλοίων που πλέουν κοντά στην ακτή και σε ποτάμια στην βορειοδυτική Ευρώπη, να μετατραπούν έτσι ώστε να λειτουργούν με καύσιμο μεθανόλη, ενώ παράλληλα να αντιμετωπισθούν όλα τα θέματα ασφαλείας και λειτουργίας που αφορούν την μετασκευή.

Η παρουσίαση του σχεδίου μετασκευής του αναδεικνύει τα βασικά στοιχεία που πρέπει να έχουν ο χώρος αποθήκευσης της μεθανόλης και ο χώρος του μηχανοστασίου, προκειμένου το περιβάλλον επάνω στο πλοίο να θεωρείται ασφαλές για τους επιβάτες. Εκτός της ασφάλειας, γίνεται αναφορά τόσο στη τεχνολογία των κινητήρων που μπορούν να αξιοποιήσουν τη μεθανόλη ως καύσιμο όσο και στη μείωση των ατμοσφαιρικών ρύπων. Συγκεκριμένα, γίνεται μια σύγκριση των οξειδίων του αζώτου και του θείου και των αιωρούμενων σωματιδίων που παράγονται από τη μεθανόλη με τους αντίστοιχους ρύπους που προκύπτουν από το συμβατικό ναυτιλιακό καύσιμο που χρησιμοποιεί το πλοίο *M/S Jupiter*. Εξίσου σημαντική είναι και η σύγκριση των αερίων του θερμοκηπίου όπου το ενδιαφέρον συγκεντρώνεται γύρω από τη πιθανότητα χρήσης της βιομεθανόλης και την ουδετερότητα που συνοδεύει την χρήση της, στον κύκλο του άνθρακα. Τέλος εξετάζεται η οικονομική πλευρά της χρήσης μεθανόλης, η οποία με τα σημερινά δεδομένα, δεν αποτελεί συμφέρουσα λύση, χωρίς την θέσπιση κινήτρων από μέρους της πολιτείας, είτε σε εθνικό, είτε σε περιφερειακό (ευρωπαϊκό) επίπεδο.

Τα ευρήματα από τη διπλωματική εργασία φανερώνουν ότι η διαθεσιμότητα, ο θετικός περιβαλλοντικός αντίκτυπος και το ενδιαφέρον που εκδηλώνεται τόσο για την τεχνολογία των κινητήρων όσο και για θέματα ασφαλείας σχετικά με τη μεθανόλη, μπορούν να την καταστήσουν μια σημαντική επιλογή στον τομέα των εναλλακτικών ναυτιλιακών καυσίμων, ιδιαίτερα αν το οικονομικό πλαίσιο της χρήσης της αλλάξει με την θέσπιση υποβοηθητικών οικονομικών κινήτρων.

ΛΕΞΕΙΣ – ΚΛΕΙΔΙΑ: Μεθανόλη, Ναυτιλιακά Καύσιμα, Ασφάλεια πλοίων, Μετασκευή, Αέρια ρύπανση

Abstract

This thesis is about methanol and its application as an alternative marine fuel. Methanol is one of the most commercial chemicals in the world, therefore, its availability as a bunker fuel is not considered a hurdle. Despite of its difficulties related to certain characteristics, such as flammability, the main reason that methanol is currently seriously considered as an alternative marine fuel is that it can easily comply with the strict regulations regarding air pollution in maritime.

The main characteristics of methanol are initially presented, as well as its main production methods. The IMO (International Maritime Organization) regulatory framework concerning air pollution and GHG (Green House Gases) is analysed and the potential advantages offered by the methanol use as a marine fuel are presented. A case study of a ship conversion of an existing road ferry for diesel to methanol operation is presented in details, based on the publicly available findings of a research project titled “Sustainable Marine Methanol - SUMMETH”. This project was financed by the Swedish Maritime Administration and the Methanol Institute, was finalized on 2018, and its overall objective was to advance the technological development and provide recommendations for introduction of methanol as an alternative fuel for coastal and inland waterway vessels to reduce their emissions and carbon footprint, targeting mainly north west Europe. More specifically, the study and the present thesis are focused on the engine technology required and the safety measures that have to be adopted, in order for methanol to be a safe option.

The presentation of the conversion design of the road ferry M/S Jupiter includes important details regarding the arrangements of the tank room and the machinery. A key aspect of these arrangements is the safety of all passengers. The engine technology options that are capable of using methanol as a marine fuel in order to reduce the air pollutants, i.e. nitrogen and sulfur oxides, particulate matter, as well as carbon dioxide as the main greenhouse gas, are analysed. A detailed comparison of air pollutants and GHG from methanol with those that are generated from diesel, follows. Green methanol is also considered as it drastically reduces GHG in the carbon cycle. The methanol case is also analysed from an economical point of view, and is currently considered a rather expensive solution.

The findings of this thesis shows that methanol presents promising data regarding availability, environmental performance, engine development and safety measures. As a result, it can be considered as a strong candidate for the alternative fuel sector, especially if certain financial incentives for its use are adopted on a national or European level, in the near future.

KEYWORDS: Methanol, Marine fuels, Conversion, Air Pollution, Safety

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αντώνιο Χατζηαποστόλου όπου με την καθοδήγηση και τις συμβουλές του κατάφερα να βγάλω εις πέρας την παρούσα διπλωματική εργασία.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το φιλικό μου περιβάλλον για τη στήριξη και την εμπιστοσύνη που μου δείχνει όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, πιο πολύ θα ήθελα να ευχαριστήσω την Άννα, το Στέφανο και τη Μαργαρίτα που είναι πάντα εδώ για μένα και με στηρίζουν σε όποιο στόχο και αν βάλω στη ζωή μου.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	I
ABSTRACT.....	II
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	III
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	VI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	VI
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	VII
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	1
1.2 ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗ.....	4
3.1 ΑΓΟΡΑ ΚΑΙ ΖΗΤΗΣΗ	4
3.2 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ	6
3.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	6
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ.....	9
4.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΣΩ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	9
4.1.1 Καθαρισμός της τροφοδοσίας	9
4.1.2 Δημιουργία <i>syngas</i>	10
4.1.2.1 Αναμόρφωση με Ατμό	10
4.1.2.2 Μερική Οξείδωση	10
4.1.2.3 Αυτόθερμη Αναμόρφωση	11
4.1.2.4 Ξηρή Αναμόρφωση.....	11
4.1.2.5 Συνδυαστική Αναμόρφωση	12
4.1.3 Σύνθεση της Μεθανόλης	12
4.1.4 Καθαρισμός της Μεθανόλης	13
4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΠΟ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑ	13
4.2.1 Αεριοποίηση	13
4.2.2 Καθαρισμός του <i>syngas</i>	14
4.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΠΟ ΒΙΟΜΑΖΑ	14
4.3.1 Επεξεργασία βιομάζας.....	15
4.3.2 Αεριοποίηση σε δύο στάδια	15
4.3.3 Καθαρισμός προϊόντος	15
4.4 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΠΟ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ	16
4.4.1 Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα	16
4.4.2 Απευθείας οξείδωση του μεθανίου.....	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ	17
5.1 INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION	17
5.2 ΣΥΜΒΑΣΗ <i>MAR.POL</i>	17
5.2.1 SO _x emissions	18

5.2.2 NOx emissions.....	19
5.3. GREENHOUSE GAS EMISSIONS.....	19
5.3.1 Δείκτης Αποδοτικού Ενεργειακού Σχεδιασμού	20
5.3.2 Το Σχέδιο Διαχείρισης Ενεργειακής Αποδοτικότητας Πλοίου	20
5.3.3 Ο Δείκτης Αποδοτικής Ενεργειακά Λειτουργίας του Πλοίου.....	21
5.3.4 <i>E.U. M.R.V.</i>	21
5.4 <i>I.G.F. CODE</i>	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΣΧΕΔΙΟ ΜΕΤΑΣΚΕΥΗΣ <i>M/S JUPITER</i>.....	24
6.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	24
6.2 ΜΕΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ.....	25
6.2.1 Χώρος Δεξαμενής μεθανόλης	25
6.2.1.1 Δεξαμενή καυσίμου	27
6.2.1.2 Σύστημα αδρανοποίησης	27
6.2.1.3 Εξαερισμός.....	28
6.2.1.4 Ανεφοδιασμός και υπερχείλιση	28
6.2.2 Σύστημα σωληνώσεων	29
6.2.3 Σύστημα ανίχνευσης ατμών	30
6.2.4 Σύστημα πυρασφάλειας.....	31
6.2.4.1 Χαρακτηριστικά φωτιάς	31
6.2.4.2 Ανίχνευση και αντιμετώπιση	32
6.2.4.3 Ζώνες επικινδυνότητας	33
6.2.5 Μετασκευή στο χώρο των μηχανών.....	35
6.2.5.1 <i>Weichai 121 Engine</i>	35
6.2.5.2 <i>Scania 131</i>	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΤΟΥ <i>M/S JUPITER</i>.....	37
7.1 ΚΑΥΣΙΜΟ ΚΑΙ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ	37
7.2 ΕΚΠΟΜΠΕΣ WELL TO TANK.....	37
7.2.1 MK 1 Diesel.....	38
7.2.2 Μεθανόλη μέσω φυσικού αερίου	38
7.2.3 Πράσινη μεθανόλη	38
7.2.4 Συνολικές εκπομπές <i>well to tank</i>	38
7.3 ΕΚΠΟΜΠΕΣ TANK TO PROPELLER.....	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο: ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	42
8.1 ΤΙΜΗ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ	42
8.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΤΗΣΙΟΥ ΚΟΣΤΟΥΣ ΚΑΥΣΙΜΟΥ ΓΙΑ <i>M/S JUPITER</i>	43
8.3 ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΟΣΤΟΥΣ ΜΕΤΑΣΚΕΥΗΣ	44
8.3.1 <i>Stena Germanica conversion</i>	44
8.3.2 <i>New-build tanker</i>	44
8.3.3 <i>Pilot boat</i>	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	45
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	46

Κατάλογος Εικόνων

ΕΙΚΟΝΑ 3-1: ΠΑΡΑΓΩΓΗ/ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΝΑ ΠΕΡΙΟΧΗ 2018	5
ΕΙΚΟΝΑ 3-2: ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΖΗΤΗΣΗ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ 2018.....	5
ΕΙΚΟΝΑ 6-3: M/S JUPITER.....	25
ΕΙΚΟΝΑ 6-4: TANK ROOM 1 ΠΡΙΝ ΤΗ ΜΕΤΑΣΚΕΥΗ	26
ΕΙΚΟΝΑ 6-5: TANK ROOM 1 ΜΕΤΑ ΤΗ ΜΕΤΑΣΚΕΥΗ.....	26
ΕΙΚΟΝΑ 6-6: ΣΥΖΕΥΞΗ ΚΑΙ ΑΠΟΣΥΝΔΕΣΗ	28
ΕΙΚΟΝΑ 6-7: ΣΩΛΗΝΑΣ ΕΞΑΕΡΙΣΜΟΥ ΚΑΙ Η ΔΙΑΚΛΑΔΩΣΗ ΜΕ ΤΟ ΣΩΛΗΝΑ ΥΠΕΡΧΕΙΛΙΣΗΣ....	29
ΕΙΚΟΝΑ 6-8: ΣΩΛΗΝΑΣ ΜΕ ΔΙΠΛΑ ΤΟΙΧΩΜΑΤΑ FLEXWELL SAFETY PIPE	30
ΕΙΚΟΝΑ 6-9: ΣΥΝΔΕΣΗ ΤΩΝ ΣΩΛΗΝΩΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΑ ΤΟΥ ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΟΥ ΚΟΥΤΙΟΥ	30
ΕΙΚΟΝΑ 6-10: ΣΧΕΔΙΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΖΩΝΩΝ ΕΠΑΝΩ ΣΤΟ ΠΛΟΙΟ.....	34
ΕΙΚΟΝΑ 6-11: ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ WEICHEI 121 ENGINE	35
ΕΙΚΟΝΑ 6-12: ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ SCANIA 131 ENGINE.....	36

Κατάλογος Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 3-1: ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΚΑΙ DIESEL	8
ΠΙΝΑΚΑΣ 5-2: ΌΡΙΑ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΘΕΙΟΥ ΣΤΟ ΚΑΥΣΙΜΟ.....	18
ΠΙΝΑΚΑΣ 5-3: ΌΡΙΑ ΕΚΠΟΜΠΩΝ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ.....	19
ΠΙΝΑΚΑΣ 6-4: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ M/S JUPITER.....	24
ΠΙΝΑΚΑΣ 6-5: ΌΡΙΟ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ, DIESEL ΚΑΙ GASOLINE.....	31
ΠΙΝΑΚΑΣ 7-6: WELL TO TANK ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ	39
ΠΙΝΑΚΑΣ 7-7: WELL TO TANK ΠΑΡΑΓΩΓΗ SO _x , NO _x ΚΑΙ P.M. ₁₀	39
ΠΙΝΑΚΑΣ 7-8: TANK TO PROPELLER ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΕΡΙΩΝ ΤΟΥ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ	39
ΠΙΝΑΚΑΣ 7-9: TANK TO PROPELLER ΠΑΡΑΓΩΓΗ SO _x , NO _x ΚΑΙ P.M. ₁₀	39
ΠΙΝΑΚΑΣ 8-10: ΚΟΣΤΗ ΝΕΟΤΕΥΚΤΟΥ ΔΕΞΑΜΕΝΟΠΛΟΙΟΥ.....	44

Κατάλογος Διαγραμμάτων

FIGURE 7-1: ΕΤΗΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ G.H.G. ΚΑΤΑ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ M/S JUPITER.....	40
FIGURE 7-2: ΕΤΗΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ PM ΚΑΤΑ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ M/S JUPITER.....	41
FIGURE 7-3: ΕΤΗΣΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ NO _x ΚΑΤΑ ΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ M/S JUPITER	41
FIGURE 8-4: ΤΙΜΗ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΙΑΝΟΥΑΡΙΟ 2020-2021	42
FIGURE 8-5: ΤΙΜΗ ΤΗΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ ΑΝΑ ΤΡΙΜΗΝΟ ΓΙΑ ΤΟ 2019-2020	42

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1 Σκοπός διπλωματικής εργασίας

Η λήψη πιο αυστηρών μέτρων γύρω από την αντιμετώπιση των ατμοσφαιρικών ρύπων έχει ωθήσει τη ναυτιλία στην αναζήτηση νέων τεχνολογιών και καυσίμων που μπορούν να συμμορφωθούν με την υπάρχουσα νομοθεσία. Μέσα σε αυτά τα πλαίσια, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει παρατηρηθεί για την αξιοποίηση της μεθανόλης ως ναυτιλιακό καύσιμο το οποίο θα μπορούσε μέσω της εφαρμογή του να επιλύσει τόσο τα περιβαλλοντικά όσο και τα οικονομικά ζητήματα που προκύπτουν από τις νέες νομοθεσίες.

Η διάρθρωση του πλοίου που χρησιμοποιεί μεθανόλη οφείλει να είναι με γνώμονα την ασφάλεια του ατόμου. Αυτό αποτυπώνεται στη μελέτη μετασκευής του *road ferry M/S Jupiter* η οποία αναλύεται στα παρακάτω κεφάλαια.

Εκτός της ασφάλειας, η ικανοποίηση των νομοθετικών πλαισίων για τους ατμοσφαιρικούς ρύπους αποτελεί κινητήριο δύναμη για την ανάπτυξη της τεχνολογίας γύρω από τη μεθανόλη. Μια τέτοια ανάπτυξη θα έκανε οικονομικά πιο προσιτή τη μεθανόλη και θα διευκόλυνε την εφαρμογή της για κάθε πλοίο.

1.2 Διάρθρωση διπλωματικής εργασίας

Παρακάτω γίνεται μια συνοπτική παρουσίαση των κεφαλαίων που απαρτίζουν τη διπλωματική εργασία.

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται ο κύριος λόγος που οδήγησε στην ανάδειξη της μεθανόλης ως ναυτιλιακό καύσιμο και γίνεται μια αναφορά στη σημαντικότητα της ασφάλειας μέσω της μετασκευής του *M/S Jupiter*.

Κεφάλαιο 2^ο: Ιστορική αναδρομή

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται σημαντικές ιστορικές εξελίξεις σχετικά με τη μεθανόλη όπως η χρονολογία που προσδιορίστηκε για πρώτη φορά καθώς και μέθοδοι παραγωγής της από την αρχαιότητα μέχρι σήμερα.

Κεφάλαιο 3^ο: Στοιχεία για τη μεθανόλη

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύονται τα χημικά χαρακτηριστικά της μεθανόλης και γίνεται αναφορά στην παγκόσμια ζήτηση.

Κεφάλαιο 4^ο: Διαδικασίες παραγωγής μεθανόλης

Στο 4^ο κεφάλαιο θα αναλυθούν οι τρόποι παραγωγής της μεθανόλης μέσω διαφόρων πηγών.

Κεφάλαιο 5^ο: Θεσμικό πλαίσιο

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά στους κανονισμούς που έχουν τεθεί σε ισχύ για τους αέριους ρύπους καθώς και στους κανονισμούς που ισχύουν για τη μεθανόλη ως καύσιμο.

Κεφάλαιο 6^ο: Σχέδιο μετασκευής *M/S Jupiter*

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση του σχεδίου μετασκευής του *M/S Jupiter* προκειμένου να χρησιμοποιεί ως καύσιμο της μεθανόλη. Βασικό χαρακτηριστικό των αλλαγών αποτελεί η ασφάλεια.

Κεφάλαιο 7^ο: Παρουσίαση περιβαλλοντικού κύκλου καυσίμου του *M/S Jupiter*

Στο 7^ο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση του περιβαλλοντικού κύκλου καυσίμου για την περίπτωση του *M/S Jupiter*. Ο κύκλος διαχωρίζεται σε δύο μέρη όπου το ένα μέρος έχει να κάνει με το διάστημα από την εξόρυξη μέχρι την αποθήκευση στο πλοίο, ενώ το δεύτερο μέρος αφορά την καύση του επάνω σε αυτό.

Κεφάλαιο 8^ο: Οικονομικά στοιχεία

Σε αυτό το κεφάλαιο παρατίθενται οικονομικά στοιχεία αναφορικά με την αγορά και του κόστους ενός πλοίου που χρησιμοποιεί μεθανόλη ως ναυτιλιακό καύσιμο.

Κεφάλαιο 9^ο: Συμπεράσματα

Το τελευταίο κεφάλαιο εξάγει τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία σχετικά με την εφαρμογή της μεθανόλης στη ναυτιλία.

Κεφάλαιο 2^ο: Ιστορική Αναδρομή

Έχει παρατηρηθεί πως η μεθανόλη δεν είναι μια ουσία που πρωτοεμφανίστηκε κατά τη σύγχρονη εποχή. Υπάρχουν πληροφορίες ότι κατά τη διαδικασία της μωμιοποίησης στην αρχαία Αίγυπτο χρησιμοποιούνταν ουσίες που παράγονταν μέσω της πυρόλυσης ξύλου, μιας διαδικασίας που παρήγαγε και μεθανόλη.

Το 1661 ο *Robert Boyle* απομόνωσε για πρώτη φορά καθαρή μεθανόλη μέσω της απόσταξης του φυτού πυξός. Αργότερα, το 1834, οι Γάλλοι χημικοί *Jean Baptiste Dumas* και *Eugene Peligot* προσδιόρισαν για πρώτη φορά τη στοιχειακή σύνθεση της μεθανόλης και εισήγαγαν την ονομασία «μεθυλένιο» η οποία προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «μέθη» και «ύλος», δηλαδή η μεθυστική ουσία που παράγεται από ξύλο.

Το 1830 κάνει την έναρξη της η πρώτη μέθοδος μαζικής παραγωγής μεθανόλης μέσω της ξηράς απόσταξης ξύλου. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνταν σιδερένιοι αποστακτήρες οι οποίοι θερμαίνονταν σε θερμοκρασίες από 200°C μέχρι 260°C και στο εσωτερικό τους τοποθετούνταν ποσότητες ξύλων. Από αυτή τη διαδικασία προέκυπτε ένα απόσταγμα το οποίο συγκεντρωνόταν προκειμένου να κατακαθίσει η πίσσα. Το χρώμα αυτού του αποστάγματος ήταν καφέ-κόκκινο και με οσμή καμένου ξύλου. Στη συνέχεια, με περαιτέρω επεξεργασία και με τη χρήση ασβέστη γινόταν κατακράτηση του οξικού οξέος ως οξικό ασβέστιο από το υγρό που είχε παραχθεί. Τέλος, από το οξικό ασβέστιο μέσω θερμικής απόσταξης γινόταν δέσμευση του οξικού οξέος το οποίο μέσω κλασματικών αποστάξεων παρήγαγε τη μεθανόλη. Λόγω αυτής της μεθόδου η μεθανόλη έγινε γνωστή και με την ονομασία ξυλόπνευμα. Η χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου έγινε μέχρι και το 1920. Ο χαμηλός βαθμός απόδοσης της συγκεκριμένης διεργασίας είχε ως αποτέλεσμα να παράγονται περίπου 15 λίτρα μεθανόλης μαζί με άλλα προϊόντα ανά ένα τόνο ξύλου. (Turaga, 2019)

Ο χαμηλός βαθμός απόδοσης της ξηράς απόσταξης ξύλου οδήγησε το 1923 σε μία σημαντική εξέλιξη στη Γερμανία. Η βιομηχανία *Badische Anilin und Soda Fabrik (B.A.S.F.)* δημιούργησε τη πρώτη μονάδα παραγωγής μεθανόλης η οποία βασιζόταν στο μίγμα μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου που ήταν γνωστό ως συνθετικό αέριο («*synthesis gas* ή *syngas*»). Το 1927 η τεχνολογία εισήχθη στην Αμερική μέσω των *Commercial Solvents Corporation* και *DuPont* και για μισό αιώνα αυτή η τεχνολογία ήταν κυρίαρχη στην παραγωγή της μεθανόλης.

Το 1966, η *Imperial Chemical Industries*, και συγκεκριμένα ο *Johnson Matthey*, εξέλιξε την ήδη υπάρχουσα μέθοδο και κατάφερε να συνθέσει μεθανόλη με χαμηλότερες συνθήκες πιέσεων. Αυτό επιτεύχθηκε με τη χρήση νέων καταλυτών, όπως χαλκού, και αποτελεί ακόμα και σήμερα την πιο αποδοτική μέθοδο παραγωγής μεθανόλης. (Crocco, 2002)

Κεφάλαιο 3^ο: Στοιχεία για τη μεθανόλη

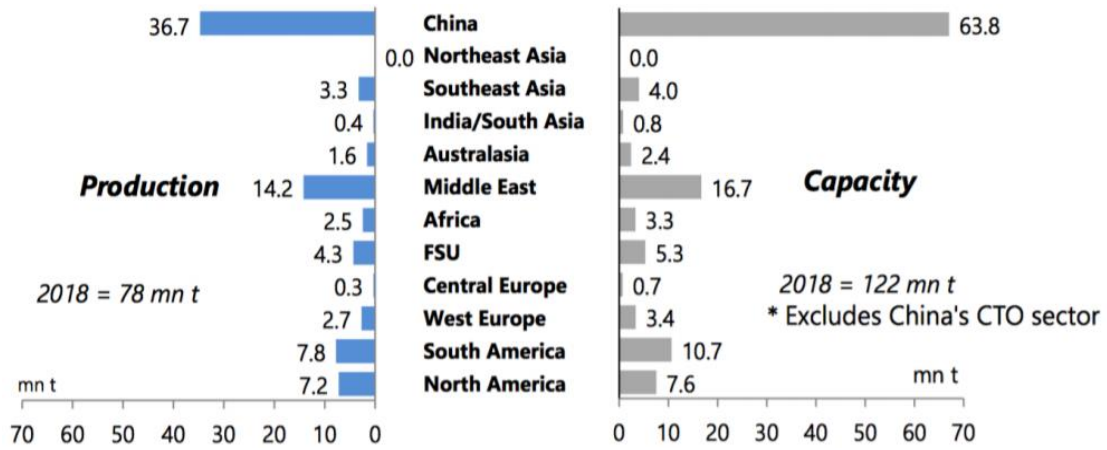
Η μεθανόλη ή μεθυλική αλκοόλη αποτελεί την απλούστερη αλκοόλη με ένα άτομο άνθρακα και συναντάται με τους τύπους « CH_3OH » ή « $MeOH$ ». Παλιότερη ονομασία που της προσδίδεται είναι το «ξυλόπνευμα» επειδή παραγόταν μέσω πυρόλυσης ξύλου. Είναι άχρωμη, με οιοπνευματώδη οσμή και σε θερμοκρασία δωματίου συναντάται σε υγρή κατάσταση. Χαρακτηρίζεται επίσης ως πτητική και εύφλεκτη ουσία. (Σαρρή, 2016)

Αποτελεί ένα από τα πιο εμπορικά χημικά που διακινούνται παγκοσμίως. Εκτός από την εφαρμογή της ως καύσιμο χρησιμοποιείται και στη χημική βιομηχανία για παραγωγή φορμαλδεΰδης (30%), οξικού οξέος και ολεφινών με κύριες εφαρμογές στη δημιουργία πετροχημικών προϊόντων. (Methanex, 2017) Επιπροσθέτως, αξιοποιείται και για την παραγωγή του μεθυλο-*tertiary*-βουτυλο-αιθέρα (*Methyl Tertiary-Butyl Ether* ή *M.T.B.E.*) το οποίο αποτελεί οξυγονούχο πρόσθετο για βελτίωση του βαθμού οκτανίου της βενζίνης και για τη μείωση των εκπομπών από τα οχήματα. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως η μεθανόλη χρησιμοποιείται και για την παραγωγή διμεθυλο-αιθέρα (*Dimethyl Ether* ή *D.M.E.*) όπου έχει κυρίως οικιακή χρήση. (Βαλαβανίδης & Ευσταθίου, 2010)

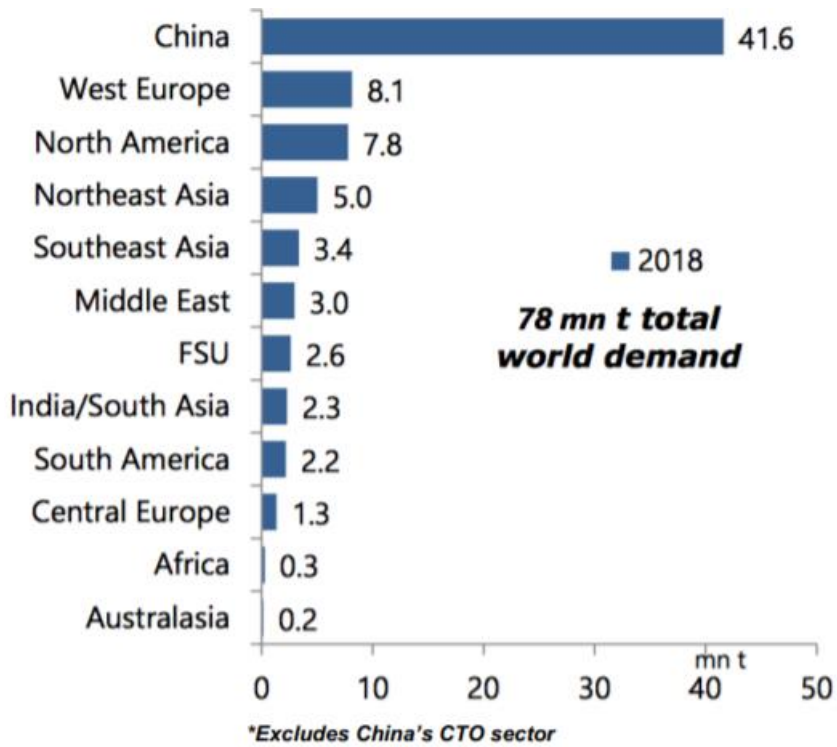
3.1 Αγορά και ζήτηση

Για το 2018, εκτιμάται ότι η παγκόσμια ζήτηση της μεθανόλης ανήλθε στους 78 εκατομμύρια τόνους, με δυνατότητα παραγωγής από τα εργοστάσια 122 εκατομμυρίων τόνων. Η χώρα που κατέχει πρωταγωνιστικό ρόλο στη χρήση της μεθανόλης αποτελεί η Κίνα στην οποία αντιστοιχεί και το 54% της παγκόσμιας ζήτησης, ή 41,6 εκατομμύρια τόνοι, αφήνοντας μεγάλη διαφορά από τη δεύτερη δυτική Ευρώπη με ζήτηση 8,1 εκατομμύρια τόνους, και την τρίτη, βόρεια Αμερική, με 7,8 εκατομμύρια τόνους. Αξίζει να τονιστεί πως στα δεδομένα της ζήτησης για την Κίνα δεν έχει συμπεριληφθεί ο τομέας των ολεφινών, *Coal to Olefins (C.T.O.)*, ο οποίος συνδέεται με την παραγωγή πετροχημικών. (Chatterton, 2019)

Ως προς τη διάθεση της μεθανόλης, το *Methanol Institute* διεξήγαγε έρευνα που φανερώνει ότι η μεθανόλη μπορεί να προμηθευτεί από πολλά λιμάνια σε όλο τον κόσμο. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε έρευνα σε 151 λιμάνια, από τα οποία τα 97 είχαν μεθανόλη είτε άμεσα είτε έμμεσα διαθέσιμη και μέσα σε αυτά τα λιμάνια συγκαταλέγονται τα 88 από τα 100 καλύτερα του κόσμου. (www.shipinsight.com/articles/methanol-fuel-what-you-need-to-know/)



Εικόνα 3-1: Παραγωγή/δυνατότητα παραγωγής μεθανόλης ανά περιοχή 2018 (Chatterton, 2019)



Εικόνα 3-2: Παγκόσμια ζήτηση μεθανόλης 2018 (Chatterton, 2019)

3.2 Τοξικότητα

Ένα χαρακτηριστικό της μεθανόλης είναι η τοξικότητα της στον άνθρωπο κατά την κατάποση, την επαφή με τα μάτια ή το δέρμα και την εισπνοή. Παρόλο που είναι τοξική, συναντάται σε μικρές ποσότητες σε τρόφιμα όπως τα φρούτα, και μπορεί να μεταβολιστεί από το γαστρεντερικό σύστημα.

Η έκθεση του δέρματος ή των ματιών και η εισπνοή ατμών μεθανόλης δεν μπορεί να προκαλέσει κάποιο σοβαρό ζήτημα αν είναι για περιορισμένο χρονικό διάστημα. Μεγαλύτερο κίνδυνο αποτελεί η κατάποση, όπου εκεί αυξάνεται η συγκέντρωση της στο γαστρεντερικό σύστημα και δεν μπορεί να μεταβολιστεί. Φοινική δόση για ένα φυσιολογικό άτομο κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 60-240 ml, ενώ μικρότερη δόση μπορεί να επιφέρει τύφλωση. Αποτέλεσμα αυτής της αύξησης είναι ζαλάδα, ναυτία και θάνατος.

Η δηλητηρίαση από μεθανόλη δεν ανιχνεύεται νωρίτερα από 10 με 48 ώρες και υπάρχει αποτελεσματική μέθοδος θεραπείας. (Verhelst, et al., 2019)

3.3 Χαρακτηριστικά

Η μεθανόλη παρουσιάζει κάποιες ιδιαιτερότητες ως προς τα χαρακτηριστικά της που αποτυπώνονται και στον Πίνακα 1. Αρχικά, παρατηρείται ότι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (*L.H.V.*) της μεθανόλης είναι 19,9 MJ/kg ενώ του *diesel* 42,6 MJ/kg. Αυτή η διαφορά αντανακλάται στη χωρητικότητα των δεξαμενών, αφού απαιτείται η διπλάσια ποσότητα καυσίμου ή συχνότερος ανεφοδιασμός αν χρησιμοποιηθεί μεθανόλη.

Επόμενο χαρακτηριστικό που αξίζει να αναφερθεί για τη μεθανόλη είναι ο χαμηλός αριθμός κετανίου που ανέρχεται στο 5. Αυτό υποδηλώνει ότι το καύσιμο δεν είναι ικανό από μόνο του για αυτανάφλεξη, οπότε χρειάζεται να πραγματοποιηθεί μετασκευή στη μηχανή προκειμένου να γίνεται παράλληλα και χρήση βοηθητικού καυσίμου.

Η μεθανόλη θεωρείται καύσιμο υψηλού οκτανίου με τον αριθμό οκτανίου έρευνας (*Research Octane Number* ή *R.O.N.*) να είναι ίσος με 109 και ο αντίστοιχος αριθμός οκτανίου κινητήρα (*Motor Octane Number* ή *M.O.N.*) να είναι 89. Έτσι, παρουσιάζει υψηλή αντικρουστική ικανότητα καθώς και καλύτερη ενεργειακή απόδοση του κινητήρα λόγω της μεγάλης αναλογίας συμπίεσεως. (Nordic Green, 2019)

Ο λόγος αέρα-καύσιμου, που ουσιαστικά αποτελεί το πηλίκο της μάζας του προσδιδόμενου αέρα προς τη μάζα του καυσίμου, έχει σχεδόν την υποδιπλάσια τιμή από την αντίστοιχη του *diesel* και εφόσον είναι μεγαλύτερο του 1 χαρακτηρίζεται ως φτωχό μίγμα. Ωστόσο, λόγω της αναλογίας της κατώτερης θερμογόνου δύναμης που

αναλύουμε παραπάνω, δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά ως προς την αναλογία κατανάλωσης τους. (Stojcevski, et al., 2016)

Ένα ακόμα χαρακτηριστικό της μεθανόλης που πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη είναι το όριο ευφλεκτότητας. Κατά την εξάτμιση του καυσίμου, όταν οι ατμοί του έρθουν σε συγκεκριμένη συγκέντρωση με τον αέρα τότε είναι πολύ πιθανό να προκληθεί έκρηξη αν υπάρξει κάποιος σπινθήρας. Στην περίπτωση της μεθανόλης, παρατηρείται ότι η ζώνη ευφλεκτότητας είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του *diesel* και εκτείνεται μεταξύ των τιμών 6,7-36% κατά όγκο σε αναλογία με τον αέρα. Για τιμές μικρότερες του κατώτερου ορίου δεν υπάρχει κίνδυνος έκρηξης γιατί το αέριο μίγμα θεωρείται “φτωχό”, ενώ για μεγαλύτερες τιμές από το ανώτερο όριο ευφλεκτότητας το μίγμα θεωρείται πολύ “πλούσιο”. Αυτό που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ότι αποφεύγεται να ξεπερνιέται το ανώτερο όριο επειδή μια διαρροή αέρα θα μπορούσε να αυξήσει τη συγκέντρωση του αέρα και να έριχνε την αναλογία εντός των ορίων της ζώνης ευφλεκτότητας. (HoneyWell Gas Detection, 2013) Μια ιδιαιτερότητα που έχει η φλόγα της μεθανόλης είναι το μπλε – διάφανο χρώμα με αποτέλεσμα να μην είναι εύκολα διακριτή. Για την κατάσβεση της συνιστάται χρήση πυροσβεστήρα “*alcohol-proof*” αφού μπορεί να περιορίσει τη δημιουργία ατμών και να αραιώσει τη συγκέντρωση της μεθανόλης. (Priyanto, 2017)

Η μεθανόλη δεν περιέχει θείο, κάτι που συμβάλλει σε τεράστιο βαθμό ως προς τη συμμόρφωση με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Επίσης, το διοξείδιο του θείου θεωρείται διαβρωτικό για τη μηχανή οπότε με την αποφυγή δημιουργίας του δεν υπάρχει τέτοιο φαινόμενο. Ωστόσο, οι αλκοόλες γενικότερα δρουν διαβρωτικά σε ορισμένα υλικά όπως είναι ο χαλκός, το αλουμίνιο και το μαγνήσιο. Για αυτό το λόγο, είναι επιτακτική η χρήση συμβατών υλικών όπως είναι το ανοξείδωτο ατσάλι ή άλλα μέταλλα με επίστρωση ψευδαργύρου και νικελίου. Ακόμα, είναι δυνατή η χρήση προσθέτων στο καύσιμο όπου θα δρουν ανασταλτικά στη διάβρωση. (Verhelst, et al., 2019)

Τέλος, παρατηρείται ότι το κινηματικό ιξώδες είναι μικρό στην περίπτωση της μεθανόλης. Μικρό κινηματικό ιξώδες μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της λιπαντικής ικανότητας εντός των αντλιών έγχυσης και μπορεί, επίσης, να επηρεάσει τον τρόπο ψεκασμού του καυσίμου. Το κάθε ζήτημα θεωρείται επιλύσιμο με την πρώτη περίπτωση να εφαρμόζεται στις εσωτερικές επιφάνειες αντλιών επιπλέον λίπανση, ενώ στη δεύτερη περίπτωση να αλλάζει ο σχεδιασμός του εγχυτήρα ή να αναμιγνύονται στο καύσιμο πρόσθετα που βελτιώνουν το κινηματικό ιξώδες. (Maritime Knowledge Center, 2018)

Properties	Methanol	Diesel
Chemical formula¹	<i>CH₃OH</i>	<i>C₁₂H₂₆-C₁₄H₃₀</i>
Density¹ (kg/m³)	790	830
Lower Heating Value¹ (MJ/kg)	19,9	42,6
Stoichiometric A.F.R.² (kg/kg)	6,50	14,5
Flammability limits¹ (vol. % in air)	6,7-36	1,85-8,2
Kinematic Viscosity at 25°C² (mPa*s)	0,59	3,35
Boiling Point² (°C)	65	180-360
Flash Point¹ (°C)	11	78 (min. 60)
Auto Ignition² (°C)	455	240
Cetane Number²	5	45-50
Octane (R.O.N./M.O.N.)	109/89 ³	15-25 ²
Water Solubility³	<i>Complete</i>	No
Sulphur Content³ (%)	0	3,5 max.

Πίνακας 3-1: Βασικά χαρακτηριστικά Μεθανόλης και Diesel (Harmsen, et al., 2020)¹, (Maritime Knowledge Center, 2018)², (Zannis, et al., 2018)³

Κεφάλαιο 4^ο: Διαδικασίες Παραγωγής Μεθανόλης

Στην παρούσα ενότητα γίνεται μια παρουσίαση των μεθόδων παραγωγής της μεθανόλης. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικό επίπεδο, καθώς και νεότερες τεχνολογίες που θέτουν ως πρωταρχικό στόχο τη μείωση των εκπομπών από την παραγωγική διαδικασία.

Οι σύγχρονες βιομηχανικές μέθοδοι παραγωγής της μεθανόλης στηρίζονται κατά βάση στο αέριο σύνθεσης, γνωστό και ως «*synthesis gas* ή *syngas*». Το *syngas* είναι ένα μίγμα που αποτελείται κατά κύριο λόγο από υδρογόνο H_2 και μονοξείδιο του άνθρακα CO , ενώ συνήθως αποτελείται και από μικρότερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα CO_2 . (Beychok, 1975)

Η παραγωγή του *syngas* στηρίζεται κατά κύριο λόγο στον άνθρακα C . Η προέλευση του άνθρακα είναι από πηγές φυσικού αερίου σε ποσοστό περίπου 65% και από πηγές γαιάνθρακα με ποσοστό γύρω στο 35%. Αξίζει να αναφερθεί πως μια ακόμα πηγή που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, κυρίως για περιβαλλοντικούς λόγους, είναι η χρήση βιομάζας. Σήμερα, το ποσοστό που καταλαμβάνει η βιομάζα στην παραγωγή της μεθανόλης είναι μικρότερο του 1%, με την τεχνολογία να εφαρμόζεται σε λίγα εργοστάσια. (Prislan, et al., 2014)

4.1 Παραγωγή μέσω Φυσικού Αερίου

Όπως αναφέρεται και παραπάνω, το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται κατά ένα μεγάλο ποσοστό ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή της μεθανόλης. Τα στάδια που απαρτίζουν όλη αυτή τη διαδικασία είναι ο καθαρισμός της τροφοδοσίας, η δημιουργία του *syngas*, η σύνθεση της μεθανόλης και ο καθαρισμός της. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα συγκεκριμένα βήματα.

4.1.1 Καθαρισμός της τροφοδοσίας

Απαραίτητο στάδιο για την έναρξη της παραγωγής του *syngas* είναι ο καθαρισμός του φυσικού αερίου. Είναι σημαντικό να αφαιρεθεί από αυτό το θείο S προκειμένου να μη δηλητηριαστούν, και κατ' επέκταση απενεργοποιηθούν, οι καταλύτες που θα αναφερθούν στα παρακάτω στάδια. (Turaga, 2019) Αυτό επιτυγχάνεται μέσω μιας διεργασίας που ονομάζεται υδρογονοαποθείωση (*hydrodesulfurization*). Συνοπτικά, αυτή η διεργασία χαρακτηρίζεται από προσθήκη υδρογόνου το οποίο προκαλεί διάσπαση του δεσμού μεταξύ άνθρακα και θείου. (Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, 2020) Η προσθήκη αυτή πραγματοποιείται με παρουσία κοβαλτίου μολυβδενίου $CoMo$ ή νικελίου μολυβδενίου $NiMo$ και παράγεται υδρόθειο H_2S το οποίο, στη συνέχεια, απορροφάται από το οξείδιο του ψευδαργύρου ZnO . (Cheng & Kung, 1994)

4.1.2 Δημιουργία *syngas*

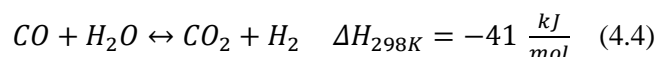
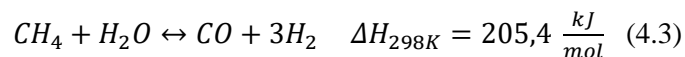
Αφού καθαριστεί το φυσικό αέριο ακολουθεί η δημιουργία του *syngas*. Οι διαδικασίες που μπορούν να ακολουθηθούν για την παραγωγή του είναι η αναμόρφωση με ατμό (*steam reforming*), η μερική οξείδωση (*partial oxidation*), η αυτόθερμη αναμόρφωση (*autothermal reforming*), η ξηρή αναμόρφωση (*dry reforming*) και η συνδυαστική αναμόρφωση (*combined reforming*). Αξίζει να τονιστεί πως για την παραγωγή της μεθανόλης θα πρέπει στο *syngas* να ισχύουν οι εξής λόγοι:

$$\frac{H_2}{CO} = 2 \quad (4.1) \quad \text{και} \quad \text{syngas ratio} = \frac{(H_2 - CO_2)}{(CO + CO_2)} \cong 2 \quad (\text{ή ελαφρώς μεγαλύτερο}) \quad (4.2)$$

Αν η τιμή του λόγου είναι μεγαλύτερη του 2 τότε υπάρχει περίσσεια υδρογόνου H_2 , ενώ αντίστοιχα αν είναι μικρότερη τότε υπάρχει έλλειμμα συγκριτικά με την ιδανική στοιχειομετρία για την παραγωγή της μεθανόλης. Παρακάτω ακολουθεί μια συνοπτική παρουσίαση αυτών των μεθόδων. (Olah, et al., 2009)

4.1.2.1 Αναμόρφωση με Ατμό

Το μεθάνιο και ο ατμός αντιδρούν, με παρουσία συνήθως καταλύτη νικελίου Ni , υπο συνθήκες θερμοκρασιών $800^\circ C$ με $1000^\circ C$ και πιέσεων $20 atm$ με $30 atm$. Αυτή η αντίδραση είναι ενδόθερμη και παράγει μονοξείδιο του άνθρακα CO και υδρογόνο H_2 , από τα οποία ένα μέρος του μονοξειδίου του άνθρακα CO αντιδρά με το νερό H_2O και σχηματίζει το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 . (Olah, et al., 2009)

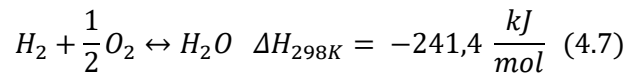
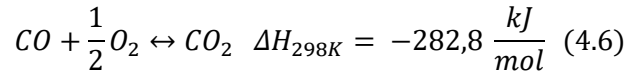
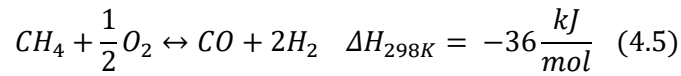


Από την εξίσωση (4.4) παράγεται το *syngas*. Επίσης, η εξίσωση (4.4) ονομάζεται αντίδραση μετατόπισης με ατμό (*Water Gas Shift* ή *W.G.S.*).

4.1.2.2 Μερική Οξείδωση

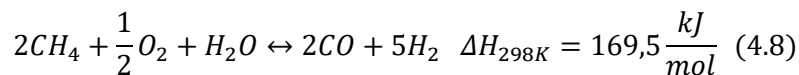
Η μερική οξείδωση αποτελεί ουσιαστικά αντίδραση του μεθανίου με μικρότερη ποσότητα οξυγόνου O_2 από τη στοιχειομετρική, με ή χωρίς καταλύτη. Οι θερμοκρασίες είναι της τάξεως των $800^\circ C$ με $1500^\circ C$ και ο λόγος της (4.2) είναι περίπου 2. Τα ζητήματα που προκύπτουν από αυτή τη μέθοδο είναι ότι το μονοξείδιο του άνθρακα και το υδρογόνο μπορούν να οξειδωθούν περισσότερο σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό, με αποτέλεσμα τη μείωση του λόγου της εξίσωσης (4.2) και την

αύξηση της θερμοκρασίας που προκύπτουν από τις εξώθερμες αντιδράσεις όπως φαίνεται παρακάτω. (Olah, et al., 2009)



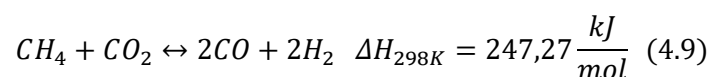
4.1.2.3 Αυτόθερμη Αναμόρφωση

Κατά τη διαδικασία της αναμόρφωσης με ατμό παρατηρείται ότι καταναλώνονται μεγάλα ποσά ενέργειας, ενώ κατά τη διαδικασία της μερικής οξειδωσης εκλύονται μεγάλα ποσά ενέργειας. Συνδυάζοντας τις δύο αυτές διεργασίες έχουμε την αυτόθερμη αναμόρφωση. Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι η μείωση σε απαιτήσεις για ενέργεια και ο λόγος (4.2) να έχει τιμή περίπου 2. Αυτές οι διεργασίες μπορούν να πραγματοποιηθούν στο ίδιο αντιδραστήριο. Ωστόσο, επειδή οι ιδανικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας διαφέρουν για την κάθε μία διεργασία προτιμάται να χρησιμοποιούνται διαφορετικά αντιδραστήρια. Ο συνδυασμός των χημικών αμφίδρομων αντιδράσεων (4.3) και (4.5) μας δίνουν την εξής χημική αντίδραση: (INTRATEC, 2016)



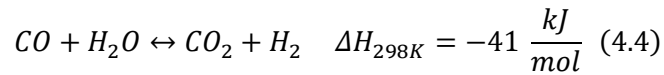
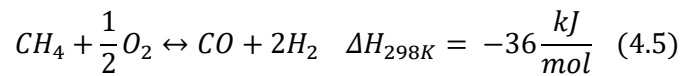
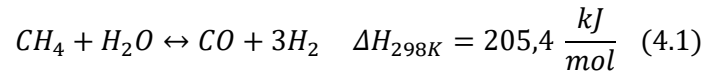
4.1.2.4 Ξηρή Αναμόρφωση

Η ξηρή αναμόρφωση, γνωστή και ως αναμόρφωση με διοξείδιο του άνθρακα, αποτελεί μια διεργασία κατά την οποία το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρά με το μεθάνιο. Το αέριο που παράγεται είναι φτωχό σε υδρογόνο, δηλαδή ο λόγος της (4.2) είναι μικρότερος του 2, οπότε ταυτόχρονα καθίσταται ακατάλληλο για παραγωγή μεθανόλης. (Olah, et al., 2009)



4.1.2.5 Συνδυαστική Αναμόρφωση

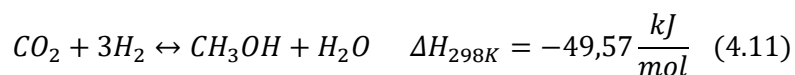
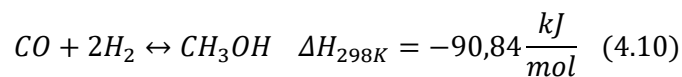
Αποτελεί ένα συνδυασμό της αναμόρφωσης με ατμό και της αυτόθερμης αναμόρφωσης. Αυτός ο συνδυασμός παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα αφού η ποσότητα φυσικού αερίου που εισέρχεται είναι όση απαιτείται για τη διατήρηση της στοιχειομετρικής αναλογίας του λόγου (4.2) κοντά στο δύο. Αυτό συνεπάγεται μείωση του μεγέθους του αναμορφωτή στο ένα τέταρτο συγκριτικά με έναν συμβατικό, αφού χρησιμοποιείται μικρότερη ποσότητα φυσικού αερίου.



Οι πιο διαδεδομένες διεργασίες παραγωγής *syngas* είναι η αναμόρφωση με ατμό, η αυτόθερμη αναμόρφωση ή ο συνδυασμός τους. Για την εφαρμογή της κάθε διεργασίας είναι απαραίτητο να ληφθούν υπόψη διάφορες παράμετροι. Μερικοί παράμετροι είναι η τοποθεσία του εργοστασίου παραγωγής, ο εξοπλισμός, οι υποδομές, το κεφάλαιο καθώς και η παραγωγή μεθανόλης ανά ημέρα. (Olah, et al., 2009)

4.1.3 Σύνθεση της Μεθανόλης

Ακολουθεί η διαδικασία σύνθεσης της μεθανόλης από το *syngas* με παρουσία καταλύτη που έχει βάση το χαλκό *Cu*. Έτσι, το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα αντιδρούν με το υδρογόνο, σε συνθήκες πιέσεων 50bar με 100bar και θερμοκρασιών 200°C με 300°C, και προκύπτει: (Βιτωράτος, 2020)



4.1.4 Καθαρισμός της Μεθανόλης

Μετά τη σύνθεση της, η μεθανόλη χαρακτηρίζεται ως ακάθαρτη αφού μέσα σε αυτή περιέχονται νερό και διάφορα προϊόντα, όπως ο διμεθυλεθέρας και άλλες αλκοόλες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Προκειμένου να καθαριστεί για να γίνει εκμεταλλεύσιμη η μεθανόλη, θα πρέπει να περάσει από αποστακτικές στήλες. Συνήθως, στην πρώτη στήλη γίνεται η απομάκρυνση των ρύπων με μικρό σημείο ζέσεως, ενώ στη δεύτερη στήλη, εξαιτίας της επίδρασης υψηλών θερμοκρασιών, το νερό που εμπεριέχεται στην μεθανόλη αποβάλλεται με μορφή ατμών. Τέλος, η επίδραση των πολύ υψηλών θερμοκρασιών επηρεάζει και τη μεθανόλη η οποία αλλάζει φάση και γίνεται ατμός. Ωστόσο, λόγω του μεγάλου ύψους της αποστακτικής στήλης, μόνο η μεθανόλη φτάνει στην κορυφή όπου συμπιέζεται και επανέρχεται στην αρχική της κατάσταση. (Supp, 1990)

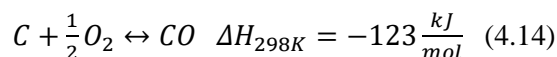
4.2 Παραγωγή από γαιάνθρακα

Σήμερα, η παραγωγή της μεθανόλης μέσω γαιάνθρακα παρατηρείται σε χώρες όπου διαθέτουν μεγάλες πηγές της εν λόγω πρώτης ύλης, όπως είναι η Κίνα. Τα στάδια που απαρτίζουν τη παραγωγική διαδικασία είναι η αεριοποίηση (*gasification*), ο καθαρισμός του *syngas* που παράγεται (*purification*), η σύνθεση και ο καθαρισμός της μεθανόλης. Τα δύο τελευταία στάδια είναι παρόμοια με αυτά που αναλύονται στις προηγούμενες παραγράφους. (Βιτωράτος, 2020)

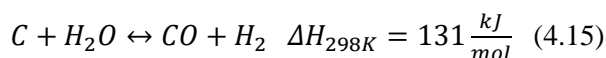
4.2.1 Αεριοποίηση

Η διεργασία της αεριοποίησης αποτελεί τη διαδικασία παραγωγής του *syngas*. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες της τάξεως των 800°C με 1350°C και πιέσεων μεταξύ 20 bar και 25 bar. Συνήθως χρησιμοποιούνται καταλύτες αλάτων αλκαλίων όπως το κάλιο *K* και νάτριο *Na*. Παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις με τη σειρά που λαμβάνουν χώρα.

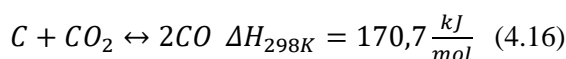
Αεριοποίηση με οξυγόνο/αέρα:



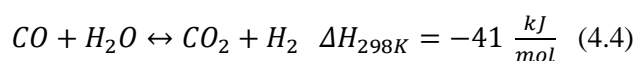
Αεριοποίηση με νερό (ατμό):



Αεριοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα CO_2 ή αντίδραση *Boudouard*:



Αντίδραση μετατόπισης με ατμό *W.G.S.*:



Η τελευταία αντίδραση της μετατοπίσεως με ατμό πραγματοποιείται στα πλαίσια αύξησης του υδρογόνου προκειμένου να μην υπάρχει ανεπάρκεια στο *syngas*. (Βιτωράτος, 2020)

4.2.2 Καθαρισμός του *syngas*

Απαραίτητη προϋπόθεση για την περαιτέρω επεξεργασία του *syngas* σε μεθανόλη, είναι ο καθαρισμός. Το *syngas* που παράγεται από πηγές γαιάνθρακα περιέχει ένα μεγάλο αριθμό από ακαθαρσίες όπως είναι η αμμωνία, θειούχες ενώσεις, κυανιούχες ενώσεις καθώς και σκόνη. Υπάρχουν διάφορες διεργασίες που το επιτυγχάνουν αυτό, με την πιο διαδεδομένη να είναι η *Rectisol*, στην οποία χρησιμοποιείται μεθανόλη, σε χαμηλές θερμοκρασίες, ως διαλύτης και διαχωρίζει τους ρύπους από το υπόλοιπο *syngas*. (Βιτωράτος, 2020)

4.3 Παραγωγή από βιομάζα

Η χρήση της βιομάζας στην παραγωγή της μεθανόλης παρουσιάζει αρκετά μεγάλο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Η δημιουργία του καυσίμου από διεργασίες που δεν επιβαρύνουν το περιβάλλον και συμμορφώνονται με τα εκάστοτε θεσμικά πλαίσια ανοίγει το δρόμο για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών σε διάφορους κλάδους, όπως είναι και η ναυτιλία.

Βιομάζα χαρακτηρίζεται η ύλη που έχει είτε άμεση είτε έμμεση οργανική προέλευση. Πηγές βιομάζας αποτελούν προϊόντα που προέρχονται από τη γεωργία, τη κτηνοτροφία, τη δασοκομία, τις υδατοκαλλιέργειες και τα αστικά απόβλητα.

Κύριο πλεονέκτημα της βιομάζας είναι η ο ουδέτερος κύκλος του άνθρακα. Ουσιαστικά, δηλαδή, το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται από την καύση είναι το ίδιο με εκείνο που καταναλώνεται κατά τη φωτοσύνθεση με αποτέλεσμα να μην επιβαρύνεται η ατμόσφαιρα.

Όπως αναφέρεται και παραπάνω, με χρήση βιομάζας δημιουργήθηκε η πρώτη μέθοδος παραγωγής μεθανόλης. Σήμερα, η μέθοδος αυτή έχει διαφοροποιηθεί σε μια πιο αποδοτική μορφή. Παρουσιάζει ομοιότητες με την παραγωγή μέσω γαιάνθρακα και περιλαμβάνει την επεξεργασία, την αεριοποίηση και τον καθαρισμό. Συνοπτικά αναλύονται παρακάτω οι διαδικασίες. (Βιτωράτος, 2020)

4.3.1 Επεξεργασία βιομάζας

Στο πρώτο στάδιο μειώνεται η υγρασία και η βιομάζα αποκτά ομοιόμορφο σχήμα. Αρχικά, ξηραίνεται μέχρι τα επίπεδα υγρασίας να φτάσουν γύρω στο 15% με 20% και στη συνέχεια μέσω του αλέσματος επιτυγχάνεται η ζητούμενη ομοιομορφία. Έπειτα, η επεξεργασμένη βιομάζα περνάει στο στάδιο της αεριοποίησης. (Βιτωράτος, 2020)

4.3.2 Αεριοποίηση σε δύο στάδια

Το αρχικό στάδιο της αεριοποίησης της επεξεργασμένης βιομάζας είναι η πυρόλυση. Εκεί, μέσω θερμοκρασιών 400°C με 600°C και χαμηλών επιπέδων οξυγόνου, παράγεται ένα αέριο που αποτελείται από διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο, νερό και πτητικό υπόλειμμα.

Εκτός από το αέριο που παράγεται, το 10% με 15% της αρχικής βιομάζας που παραμένει υπό στερεή μορφή είναι ξυλάνθρακας. Με την εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών της τάξεως 1300°C με 1500°C και παρουσία οξυγόνου δημιουργείται μονοξείδιο του άνθρακα. (Βιτωράτος, 2020)

4.3.3 Καθαρισμός προϊόντος

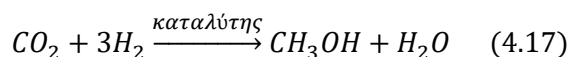
Μετά την ολοκλήρωση της αεριοποίησης και την παραγωγή του *syngas*, ακολουθεί ο καθαρισμός του. Μια σημαντική διαφορά μεταξύ του *syngas* που παράγεται από βιομάζα με το αντίστοιχο που παράγεται από γαιάνθρακα είναι ότι στο πρώτο παρατηρούνται μικρότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων καθώς και μείωση της συγκέντρωσης θείου που φτάνει σε επίπεδα κάτω του 0,2% κατά βάρος. (Βιτωράτος, 2020)

4.4 Παραγωγή μεθανόλης από εναλλακτικές τεχνολογίες

Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι τεχνολογίες της υδρογόνωσης του διοξειδίου του άνθρακα και της απευθείας οξείδωσης του μεθανίου οι οποίες παρουσιάζουν τόσο περιβαλλοντικά όσο και κάποια οικονομικά πλεονεκτήματα. Παρακάτω γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των χαρακτηριστικών τους.

4.4.1 Υδρογόνωση του διοξειδίου του άνθρακα

Η συγκεκριμένη μέθοδος στοχεύει τη μείωση των εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα μέσω της υδρογόνωσης. Συγκεκριμένα, η εκμετάλλευση του διοξειδίου του άνθρακα λόγω της καύσης που προέρχεται από τις βιομηχανικές μονάδες, αποτελεί μια λύση που μπορεί να συμβάλλει καταλυτικά στο ζήτημα των αερίων του θερμοκηπίου. Για αυτό το λόγο είναι σημαντική η δέσμευση του, κατά την παραγωγή, προκειμένου να αξιοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τη δημιουργία της μεθανόλης όπως φαίνεται παρακάτω. (Olah, et al., 2009)



Η μέθοδος αυτή χρονολογείται από την αρχή του 20^{ου} αιώνα και εφαρμόζεται ακόμα και σήμερα, αλλά σε μικρότερο βαθμό. Ο λόγος της περιορισμένης εφαρμογής έχει να κάνει με το ότι η παραγωγή του υδρογόνου γίνεται από μη ανανεώσιμες πηγές, δημιουργώντας έτσι μεγάλα περιβαλλοντικά φορτία. Από την άλλη πλευρά, η ηλεκτρόλυση του νερού αποτελεί μια φιλική λύση προς το περιβάλλον, αλλά η τεχνολογία θεωρείται αρκετά δαπανηρή. (Βιτωράτος, 2020)

4.4.2 Απευθείας οξείδωση του μεθανίου

Η οξείδωση του μεθανίου χαρακτηρίζεται από μεγάλα οικονομικά οφέλη για τη βιομηχανική μονάδα αφού μετατρέπει απευθείας το μεθάνιο σε μεθανόλη, χωρίς το ενδιάμεσο στάδιο της παραγωγής του *syngas*. Αφαιρώντας αυτό το στάδιο μειώνεται το αρχικό κόστος της εγκατάστασης και ταυτόχρονα μειώνονται τα έξοδα που απαιτούνται λόγω των μεγάλων ποσών ενέργειας που χρειάζεται η διεργασία για την παραγωγή του *syngas*.

Το ζήτημα που προκύπτει από την οξείδωση είναι ως προς το τελικό προϊόν της αντίδρασης. Έτσι, αντί η οξείδωση να σταματήσει στη μεθανόλη συνεχίζει μέχρι τα προϊόντα που θα παραχθούν να είναι τελείως αδρανή, οπότε παράγονται διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Επιτυχείς διαδικασίες για την οξείδωση απευθείας σε μεθανόλη υπάρχουν, ωστόσο από οικονομικής άποψης, δεν συμφέρουν μία βιομηχανική μονάδα. (Βιτωράτος, 2020)

Κεφάλαιο 5^ο : Θεσμικό πλαίσιο

Η λήψη αυστηρότερων κανονισμών γύρω από τους ατμοσφαιρικούς ρύπους αποτελεί το σημαντικότερο λόγο που η μεθανόλη έχει εισέλθει στο προσκήνιο του ναυτιλιακού κλάδου. Παρακάτω γίνεται αναφορά αυτών των κανονισμών καθώς και των φορέων που είναι υπεύθυνοι τόσο για τη θέσπιση όσο και για την εφαρμογή τους.

5.1 International Maritime Organization

Ο *I.M.O.* (*International Maritime Organization*) αποτελεί ένα διεθνή ναυτιλιακό οργανισμό με σκοπό την ομαλή συνεργασία και ασφαλή επικοινωνία των χωρών στον τομέα της ναυσιπλοΐας. Ιδρύθηκε στη Γενεύη στις 17 Μαρτίου του 1948 με την ονομασία *International Maritime Cooperation Organization* και το 1982 μετονομάστηκε σε *I.M.O.*. Η έδρα του βρίσκεται στο Λονδίνο. (www.imo.com)

Η Ευρωπαϊκή Ένωση εκπροσωπείται στον *I.M.O.*, όπου και εμπλέκεται δραστήρια στην ανάπτυξη των σχετικών ναυτιλιακών κανονισμών οι οποίοι υιοθετούνται από το ευρωπαϊκό δίκαιο. Σε γενικές γραμμές, η Ευρωπαϊκή Ένωση συντάσσεται με το πλαίσιο του *I.M.O.* αναφορικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση από τα πλοία. Παράλληλα, ορισμένες φορές εργάζεται μονομερώς για την ανάπτυξη ευρωπαϊκών κανονισμών, οι οποίοι είναι αυστηρότεροι για πλοία που φέρουν ευρωπαϊκή σημαία ή ελλιμενίζονται σε ευρωπαϊκά λιμάνια.

Οι προκλήσεις στη ναυτιλία για μία πιο οικολογική προσέγγιση των μεταφορών της έχει να κάνει με τα θεσμικά πλαίσια που έχουν ληφθεί σε διεθνές επίπεδο. Από το 1997 στο *Kyoto*, η *United Nation Framework Convention on Climate Change* έθεσε υπεύθυνο τον *International Maritime Organization* για τον περιορισμό των ρύπων από τη ναυτιλία. Το 2008, η *Marine Environment Protection Committee*, η οποία αποτελεί παρακλάδι του *I.M.O.*, υιοθέτησε τροποποιήσεις σχετικά με το παράρτημα VI της *MAR.POL.* που σχετίζεται με την εκπομπή οξειδίων του αζώτου και θείου. (Τρύπατζη, 2017)

5.2 Σύμβαση *MAR.POL.*

Η Σύμβαση *MARPOL 73/78* είναι η Διεθνής Σύμβαση που καλύπτει την πρόληψη ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος από πλοία λόγω της εμπορικής δραστηριότητας τους ή ατυχημάτων. Είναι συνδυασμός δύο Συμβάσεων που υιοθετήθηκαν το 1973 και το 1978 αντίστοιχα και επικαιροποιήθηκαν στη διάρκεια των ετών.

Το Παράρτημα VI της *MARPOL* υιοθετήθηκε το 1997 και τέθηκε σε ισχύ το 2005. Οι διατάξεις του θέτουν όρια στις εκπομπές των κύριων ρύπων στα καυσάερα των

πλοίων δηλαδή στα οξειδία του θείου (SO_x) και τα οξειδία του αζώτου (NO_x), απαγορεύουν τις σκόπιμες εκπομπές ουσιών που καταστρέφουν το όζον (*Ozone Depleting Substances – ODS*) και ρυθμίζουν την καύση επί του πλοίου και τις εκπομπές πτητικών οργανικών ενώσεων (*Volatile Organic Compounds – VOCs*) από τα δεξαμενόπλοια.

Μέσα στη σύμβαση της *MAR.POL.* προβλέπονται διατάξεις και για τη μεθανόλη. Στο Παράρτημα II γίνεται αναφορά στους κανονισμούς που ισχύουν για τη μεταφορά της ως προϊόν μέσω του *I.B.C. Code* (*International code for the construction and equipment of ships carrying dangerous chemicals in bulk*). Ουσιαστικά ο *I.B.C. Code* παρουσιάζει τα πρότυπα σχεδιασμού και κατασκευής ενός πλοίου, καθώς και τον απαιτούμενο εξοπλισμό, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το ρίσκο κατά τη μεταφορά επικίνδυνων και μολυσματικών ουσιών. (www.imo.com)

5.2.1 SO_x emissions

Τα οξειδία του θείου βλάπτουν σοβαρά τόσο την υγεία του ατόμου όσο και το περιβάλλον. Ο Κανονισμός 14 του *Annex VI* τέθηκε σε ισχύ το 2005 και θέτει ως στόχο τη μείωση στις ποσότητες των οξειδίων του θείου όπου εκλύονται από τα πλοία.

Έρευνα που διεξήχθη από τη Φιλανδία το 2016 και υποβλήθηκε στην Επιτροπή Προστασίας του Θαλασσιού Περιβάλλοντος (*Marine Environment Protection Committee* ή *MEPC*) έδειξε πως μεταξύ του 2020 με 2025 μπορούν να υπάρξουν στην Ευρώπη 570.000 πρόωροι θάνατοι λόγω των οξειδίων του θείου από τη ναυτιλία. (Finland, 2016)

Περιοχές ελεγχόμενων εκπομπών (*Emission Control Areas* ή *E.C.A.s*), όπου τα όρια είναι αυστηρότερα, αποτελούν η Βαλτική Θάλασσα, η Βόρεια Θάλασσα, η Βόρεια Αμερική και η Καραϊβική. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα όρια που ισχύουν.

Εκτός E.C.A.	Εντός E.C.A
4,50% m/m πριν 1/1/2012	1,50% m/m πριν 1/7/2010
3,50% m/m από 1/1/2012	1,00% m/m από 1/7/2010
0,50% m/m από 1/1/2020	0,10% m/m από 1/1/2015

Πίνακας 5-2: Όρια περιεκτικότητας θείου στο καύσιμο (πηγή: www.imo.com)

Σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης, από 1^η Ιανουαρίου του 2010 έχει εκδοθεί οδηγία που προβλέπει τη χρήση καυσίμων με περιεκτικότητα μέχρι 0,1% σε θείο για πλοία που πλέουν σε ευρωπαϊκά λιμάνια. Εξαιρέση αυτής της οδηγίας αποτελούν πλοία που δεν υπερβαίνει ο χρόνος παραμονής τους στο λιμάνι τις δύο ώρες, καθώς και πλοία που δεν χρησιμοποιούν τις κύριες μηχανές τους και τροφοδοτούνται από τη ξηρά. (Αλεξανδρόπουλος, 2020)

5.2.2 NO_x emissions

Ο Κανονισμός 13 καθορίζει τις ποσότητες των οξειδίων του αζώτου τις οποίες επιτρέπεται ένα πλοίο να εκπέμπει για μηχανές άνω των 130kW. Οι ποσότητες εξαρτώνται από την ονομαστική ταχύτητα του κινητήρα. Τα επίπεδα που υπάρχουν είναι τρία και γίνονται πιο αυστηρά για κάθε νεότερο πλοίο που ναυπηγείται. Οι *N.E.C.A.s* αυτή τη στιγμή είναι οι θαλάσσιες περιοχές στη Βόρεια Αμερική και την Καραϊβική, ενώ από 1^η Ιανουαρίου 2021 θα ενταχθούν και η Βόρεια με τη Βαλτική θάλασσα. Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας που περιγράφει αναλυτικά τα όρια του κάθε *Tier*: (Harmsen, et al., 2020)

Tier	Ημερομηνία κατασκευής πλοίου (κατά ή μετά)	Όρια εκπομπών NO _x (g/kWh), n=ονομαστική ταχύτητα κινητήρα (rpm)		
		n<130	n=130-1999	n≥2000
I	1/1/2000	17	45*n ^{-0,2}	9,8
II	1/1/2011	14,4	44*n ^{-0,23}	7,7
III	1/1/2016	3,4	9*n ^{-0,2}	2

Πίνακας 5-3: Όρια εκπομπών οξειδίων του αζώτου (πηγή: www.imo.com)

5.3. Greenhouse Gas Emissions

Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα για το 2012 υπολογίζονται στους 796 εκατομμύρια τόνους, το οποίο αντιστοιχεί στο 2,2% της παγκόσμιας ανθρωπογενής παραγωγής, ενώ το 2007 το ποσοστό έφτανε το 2,8% με 885 εκατομμύρια τόνους (*Third I.M.O. G.H.G. study*, 2014). Η μείωση που παρατηρείται οφείλεται στην οικονομική κρίση του 2008 που είχε μεγάλο αντίκτυπο στην αγορά πετρελαίου.

Ο στόχος που θέτει ο *I.M.O.* για την αντιμετώπιση των αερίων του θερμοκηπίου είναι η μείωση τους τουλάχιστον κατά 50% σε σχέση με τα επίπεδα του 2008. Για να επιτευχθεί αυτό έχει υιοθετήσει μια σειρά μέτρων που παρουσιάζονται παρακάτω. (*I.M.O.*, 2018)

5.3.1 Δείκτης Αποδοτικού Ενεργειακού Σχεδιασμού

Στο κομμάτι των αερίων του θερμοκηπίου η ναυτιλία δεν συμπεριλαμβανόταν στους σχετικούς περιορισμούς που προέβλεπε η *U.N.F.C.C.C.* για τους αέριους ρύπους, με αποτέλεσμα τα πλοία να αποτελούν το μοναδικό μεταφορικό μέσο που δεν είχε κάποια ρύθμιση σε αυτό το κομμάτι. Τον Ιούλιο του 2011, η *M.E.P.C.* υιοθέτησε τον Δείκτη Ενεργειακού Αποδοτικού Σχεδιασμού (*Energy Efficiency Design Index*). Αυτός ο δείκτης ισχύει για όλα τα πλοία άνω των 400 *G.T.* και εκφράζει το λόγο των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα προς το μεταφορικό έργο που παράγει ένα πλοίο. Δηλαδή εκφράζει το κόστος επιβάρυνσης του περιβάλλοντος με CO_2 προς το οικονομικό όφελος που αποκομίζει μια κοινωνία από την εμπορική δραστηριότητα της μεταφοράς φορτίων με πλοία. Σύμφωνα με τον Κανονισμό 21 θα πρέπει να ικανοποιείται η παρακάτω σχέση

$$\text{Επιτευχθείς } E.E.D.I. \leq \text{Απαιτούμενος } E.E.D.I. = (1-X/100) * \alpha * DWT^C$$

x τιμή γραμμής αναφοράς όπου X είναι ο συντελεστής μείωσης του ελάχιστου επιπέδου ενεργειακής αποδοτικότητας ανά τύπο πλοίου. Στον Κανονισμό 21 συμπεριλαμβάνεται ένας πίνακας που αναφέρει τον τύπο πλοίου και το ποσοστό μείωσης της ενεργειακής αποδοτικότητας με απώτερο σκοπό στην τρίτη φάση, δηλαδή την περίοδο 2025 και εφεξής, το ποσοστό μείωσης να αγγίζει το 30% σε σχέση με τα επίπεδα της δεκαετίας. (Κοτρίκλα, 2015)

Ο επιτευχθείς *E.E.D.I* δίνεται από τον τύπο:
$$E.E.D.I. = \frac{P * sfc * CF}{Capacity * V_{ref}} \quad (5.1)$$

P: η ισχύς των κύριων και βοηθητικών μηχανών.

SFC: ειδική κατανάλωσης.

CF: αδιάστατος συντελεστής που βασίζεται στο περιεχόμενο του καυσίμου σε άνθρακα.

Capacity: χωρητικότητα.

V_{ref} : ταχύτητα σχεδιασμού σε ναυτικά μίλια ανά ώρα.

5.3.2 Το Σχέδιο Διαχείρισης Ενεργειακής Αποδοτικότητας Πλοίου

Το Σχέδιο Διαχείρισης Ενεργειακής Αποδοτικότητας Πλοίου (*Ship Energy Efficiency Management Plan* ή *S.E.E.M.P.*) αποτελεί έναν τρόπο που αποσκοπεί στην ενεργειακή βελτίωση του πλοίου με οικονομικά αποδοτικό τρόπο. Από 1/1/2013 ο *I.M.O.* κατέστησε υποχρεωτικό αυτό το σχέδιο για όλα τα πλοία που διεξάγουν διεθνείς πλόες και είναι άνω των 400 *G.T.*, ενώ αποτελεί και απαίτηση για την

έκδοση του Διεθνούς Πιστοποιητικού Ενεργειακής Αποδοτικότητας (*International Energy Efficiency Certificate – I.E.E.C.*).

Τα στάδια ανάπτυξης και εφαρμογής του συγκεκριμένου σχεδίου είναι ο σχεδιασμός, η εφαρμογή, η παρακολούθηση και η αυτοαξιολόγηση – βελτίωση. (Κοτρίκλα, 2015)

5.3.3 Ο Δείκτης Αποδοτικής Ενεργειακά Λειτουργίας του Πλοίου

Ο Δείκτης Αποδοτικής Ενεργειακά Λειτουργίας (*Energy Efficiency Operational Indicator* ή *E.E.O.I.*) χαρακτηρίζεται ως ένα δυναμικό μέγεθος που επηρεάζεται από τη λειτουργία του πλοίου και όχι από τα σχεδιαστικά του χαρακτηριστικά. Ορίζεται ως η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται κατά τη διάρκεια του ταξιδιού προς τη μονάδα του μεταφορικού έργου. Όσο πιο μικρή η τιμή τόσο πιο αποδοτική είναι η λειτουργία του πλοίου. (Κοτρίκλα, 2015)

$$E.E.O.I. = \frac{m_{CO_2}}{\text{Μεταφορικό Έργο}} \quad (5.2)$$

5.3.4 E.U. M.R.V.

Εκτός από τον *I.M.O.* πραγματοποιούνται ενέργειες και από την πλευρά της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την αντιμετώπιση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από τη ναυτιλία. Στις 29 Απριλίου 2015 υιοθετήθηκε ο ευρωπαϊκός κανονισμός 2015/757 που σχετίζεται με την παρακολούθηση, αναφορά και επαλήθευση του διοξειδίου του άνθρακα (*EU Monitoring, Reporting and Verification rules* ή *E.U. M.R.V.*) που εκλύεται από τα πλοία στα ευρωπαϊκά λιμάνια. (Πέππα, 2020)

Από την 1^η Ιανουαρίου 2018 ξεκίνησε ο πρώτος ετήσιος κύκλος καταγραφής δεδομένων. Ο κανονισμός αφορά πλοία χωρητικότητας άνω των 5000 *G.T.* που πλέουν από και προς ευρωπαϊκό λιμένα ή βρίσκονται εντός ευρωπαϊκού λιμένα. Ουσιαστικά γίνεται παρακολούθηση και καταγραφή της κατανάλωσης καυσίμου και των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα, καθώς επίσης πραγματοποιείται καταγραφή τόσο του μεταφορικού μέσου όσο και της εμπορικής του δραστηριότητας. (Harmsen, et al., 2020)

5.4 I.G.F. CODE

Το σημείο ανάφλεξης της μεθανόλης, όπου ανέρχεται στους 12°C, βρίσκεται κάτω από το όριο των 60°C που προβλέπει το Κεφάλαιο II-1 Μέρος A-2.30 της σύμβασης *S.O.L.A.S.*. Υπάρχουν και άλλα καύσιμα με αυτά τα χαρακτηριστικά τα οποία από τη μία παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς το περιβάλλον, ενώ από την άλλη πρέπει να ληφθούν τα κατάλληλα μέτρα που σχετίζονται με την ασφαλή διαχείρισή τους.

Μέσα στα πλαίσια που παρουσιάζονται παραπάνω, την 1^η Ιανουαρίου 2017 τέθηκε σε ισχύ ο Διεθνής Κώδικας Ασφάλειας για Πλοία που χρησιμοποιούν Αέρια ή άλλα καύσιμα χαμηλού σημείου ανάφλεξης (*International Code of Safety for Ships using Gases or other Low-flashpoint Fuels* ή *I.G.F. Code*). Στόχος του *I.G.F. Code* είναι να ελαχιστοποιήσει τον κίνδυνο χρήσεως αυτών των καυσίμων για το περιβάλλον, το πλήρωμα και την ασφάλεια του πλοίου.

Ο *I.G.F. Code* περιλαμβάνει υποχρεωτικές διατάξεις για τη διευθέτηση, την εγκατάσταση, τον έλεγχο και την παρακολούθηση του μηχανοστασίου.

Αρχικά, οι διατάξεις του *I.G.F. Code* επικεντρώνονταν γύρω από το φυσικό αέριο (*Liquefied Natural Gas* ή *L.N.G.*). Κατά την 6^η συνεδρία της *Sub-Committee on Carriage of Cargoes and Containers (C.C.C. Sub-Committee)* στις 9-13 Σεπτεμβρίου 2019 συζητήθηκε το ζήτημα των υπολοίπων καυσίμων χαμηλής ανάφλεξης και προέκυψαν τα εξής:

- Υποβλήθηκαν για έγκριση προσωρινές οδηγίες για την ασφάλεια των πλοίων που χρησιμοποιούν μεθυλική ή αιθυλική αλκοόλη ως καύσιμο.
- Επήλθε συμφωνία για τη δημιουργία τροπολογιών στον *I.G.F. Code* προκειμένου να συμπεριληφθούν ζητήματα ασφαλείας για τα πλοία που χρησιμοποιούν τέτοια καύσιμα, καθώς και η σύσταση μιας επιτροπής που θα ασχολείται με αυτό το ζήτημα.

Στις 4-11 Νοεμβρίου 2020, κατά τη 102^η συνεδρία της *Maritime Safety Committee (MSC)*, εκτός από τα ζητήματα ασφαλείας των πλοίων που αφορούσαν την πανδημία *COVID-19*, πραγματοποιήθηκαν ενέργειες και για τα καύσιμα χαμηλής ανάφλεξης. Συγκεκριμένα προέκυψαν τα εξής:

- Έγκριση των προσωρινών οδηγιών για την ασφάλεια των πλοίων που χρησιμοποιούν μεθυλική ή αιθυλική αλκοόλη ως καύσιμο. Οι οδηγίες αυτές σχετίζονται με τη διάταξη, την εγκατάσταση, τον χειρισμό και την παρακολούθηση του μηχανοστασίου και του εξοπλισμού όπου χρησιμοποιούνται τέτοιο είδους καύσιμα με σκοπό τη βελτίωση τόσο της ασφαλείας του πλοίου όσο και της προστασίας του περιβάλλοντος.

- Ο *I.M.O.* είχε προσκαλέσει το Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (*International Organization for Standardization* ή *I.S.O.*) για τη δημιουργία προτύπων της μεθυλικής/αιθυλικής αλκοόλης ως ναυτιλιακό καύσιμο, και πρόσθεσε επίσης πρότυπα για τη σύζευξη τους. (www.imo.com)

Κεφάλαιο 6^ο: Σχέδιο Μετασκευής *M/S Jupiter*

Μέσω του *Sustainable Marine Methanol project (SU.M.METH. project)* έγινε μια έρευνα για την εφαρμογή της μεθανόλης σε μικρότερα πλοία της τάξεως των 250kW με 1200kW. Οι κυρίαρχοι τύποι πλοίων που μελετήθηκαν ήταν επιβατηγά (*passenger*), αλιευτικά (*fishing*), φορτίου (*cargo*), δεξαμενόπλοια (*tank*) και οδηγό (*pilot boat*) τα οποία κινούνται στη βορειοδυτική Ευρώπη. Σκοπός αυτού του *project* ήταν η εύρεση των περιβαλλοντικών πλεονεκτημάτων που έχει η μεθανόλη ως καύσιμο και η δυνατότητα μεταφοράς και διάθεσης της.

Μέσα σε αυτά τα πλαίσια, πραγματοποιήθηκε ένα σχέδιο για τη μετασκευή του Σουηδικού *road ferry “M/S Jupiter”* κατά το οποίο θα πραγματοποιούνταν οι κατάλληλες αλλαγές προκειμένου να χρησιμοποιεί μεθανόλη για τη μετακίνηση του.

Κατά την έναρξη του *SU.M.METH. project* η *Swedish Transport Agency* δεν επέτρεπε τη χρήση καυσίμων με χαμηλότερο σημείο ανάφλεξης τους 43°C (*TSFS 2014:1*), αλλά είχε διατάξεις για εναλλακτικούς σχεδιασμούς συνοδευόμενους με ανάλυση κινδύνου.

Αργότερα, κατά την 1^η Ιουνίου του 2017 επήλθε σε ισχύ ο νόμος *TSFS 2017:26* κατά τον οποίο δεν υπάρχουν συγκεκριμένες απαιτήσεις για τη χρήση καυσίμου στα πλοία. Αυτό που απαιτείται είναι ένας ασφαλής σχεδιασμός με λίγες απαιτήσεις.

6.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Το *M/S Jupiter* κατασκευάστηκε το 2007 στα ναυπηγεία *Työvene OY, Nystad* στη Φιλανδία. Εκτελεί μια διαδρομή 1100 m, μέσα σε περίπου 7 λεπτά (*Trafikverket, 2016*), η οποία βρίσκεται βορειοανατολικά της Στοκχόλμης μεταξύ των *Ljusterö* και *Östanå*. Δεν υπάγεται σε κάποιον νηογνώμονα και έχει χαρακτηριστεί ως πλοίο ταχύτητας τύπου *E*. Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας με βασικά χαρακτηριστικά του πλοίου.

<i>L_{OA}</i>	86,2 m
<i>L_{HULL}</i>	75 m
<i>L_{CWL}</i>	73,27 m
<i>Breath_{moulded}</i>	15 m
<i>Depth_{moulded}</i>	2,95 m
<i>Disp._{CWL}</i>	856 tn
<i>Service Speed</i>	10,0 knots
<i>Design Speed</i>	11,6 knots
Επιβάτες	397
Οχήματα	60
Κύριες Μηχανές	4 x Volvo Penta D12D-C MH, (total 1324 kW)

Πίνακας 6-4: Χαρακτηριστικά *M/S Jupiter* (πηγή: <https://www.trafikverket.se/farjerederiet/om-farjerederiet/vara-farjor/Vara-farjor/Jupiter/>)

Η θέση των μηχανών είναι δύο στο πρυμναίο μηχανοστάσιο και άλλες δύο στο πρωραίο μηχανοστάσιο. Κάθε ζεύγος μηχανών συνδέεται με ένα αζιμουθιακό σύστημα πρόωσης *pod/azipod* με διπλή προπέλα. Επιπλέον, σε κάθε μηχανοστάσιο υπάρχουν και *gen.sets*. (Bomanson, et al., 2018)



Εικόνα 6-3: M/S Jupiter (πηγή: Andreas Lundqvist)

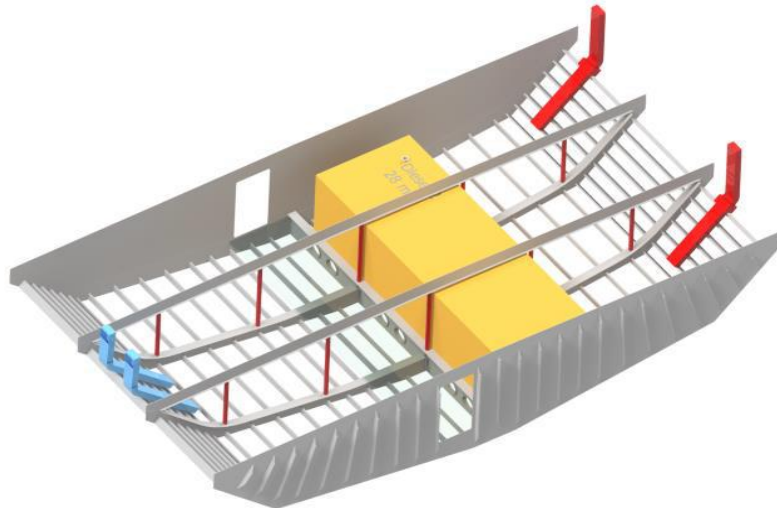
6.2 Μετασκευή συστήματος καυσίμου

Το σύστημα καυσίμου με βάση τη μεθανόλη δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες αλλαγές σε σχέση με το συμβατικό σύστημα. Η διαφορά που υπάρχει έχει να κάνει με την επιπλέον προστασία που απαιτείται για την αποφυγή διαρροής. Για αυτό το λόγο, βασικά στοιχεία του συστήματος αποτελούν η χρήση διπλών σωληνώσεων, ο περιορισμός στο ελάχιστο της χρήσης συνδέσμων και η αναβάθμιση του συστήματος ασφαλείας. (Bomanson, et al., 2018)

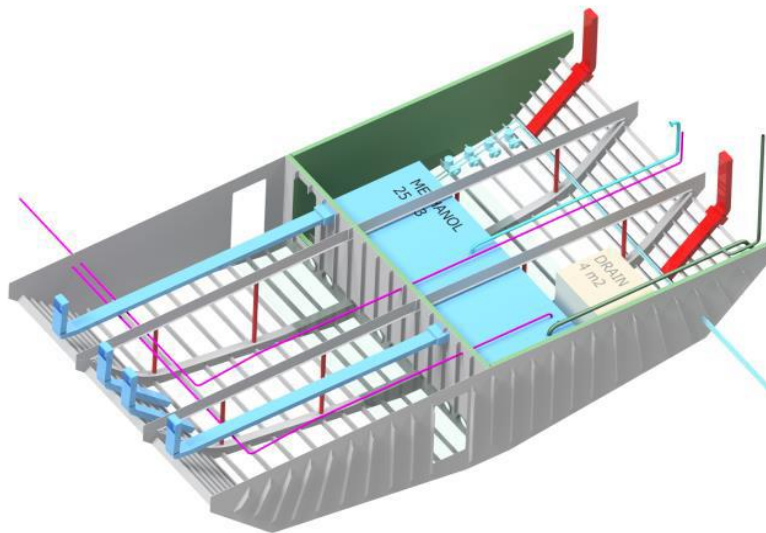
6.2.1 Χώρος Δεξαμενής μεθανόλης

Στα πλαίσια της μετασκευής, το διαμέρισμα της πρυμναίας δεξαμενής θα χωριστεί με τη βοήθεια υδατοστεγούς διαμήκους φρακτής για τη διαμόρφωση δύο νέων διαμερισμάτων. Το διαμέρισμα που βρίσκεται *starboard side* αποτελεί ένα

ασφαλές πέρασμα προς το πρυμναίο μηχανοστάσιο. Από την άλλη, το διαμέρισμα που βρίσκεται *port side* θα αποτελεί το χώρο όπου θα βρίσκεται η δεξαμενή της μεθανόλης, οι αντλίες και γενικότερα εξοπλισμός που σχετίζεται με το σύστημα καυσίμου. Λόγω της επικινδυνότητας που εγκυμονεί ο χώρος για τη πρόκληση πυρκαγιάς, ο ηλεκτρολογικός εξοπλισμός είναι *EX.-type (explosive type)* και επίσης το διαμέρισμα διαθέτει εξαερισμό για τη δημιουργία υποπίεσης και την αποφυγή διασποράς ατμών μεθανόλης έξω από αυτό. (Bomanson, et al., 2018)



Εικόνα 6-4: Tank Room 1 πριν τη μετασκευή (Bomanson, et al., 2018)



Εικόνα 6-5: Tank Room 1 μετά τη μετασκευή (Bomanson, et al., 2018)

Για την είσοδο στο χώρο που αναφέρεται πιο πάνω, θα διαμορφωθεί μία υδατοστεγής πόρτα πρύμνηθεν της διαμήκουσ φρακτής όπου θα βρίσκεται ένα μετρητικό όργανο για την καταγραφή των επιπέδων οξυγόνου. Όταν το οξυγόνο βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις τότε αυτό συνεπάγει την ύπαρξη διαρροής στο σύστημα αδρανοποίησης.

Είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη πως το διαμέρισμα που στεγάζει τη δεξαμενή της μεθανόλης και τον υπόλοιπο εξοπλισμό αποτελεί ζώνη υψηλού κινδύνου για την πρόκληση πυρκαγιάς. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η μόνωση κλάσεως A-60 αυτού του χώρου σύμφωνα με τον *International Code for Application of Fire Test Procedures (F.T.P.C.)* του *I.M.O. (I.M.O.-Resolution M.S.C.307 (88), 2010)*. Η χρήση τέτοιας μόνωσης συνεπάγεται πως σε περίπτωση πυρκαγιάς το διαμέρισμα μπορεί να συγκρατήσει τον καπνό και τις φλόγες για τουλάχιστον 60 λεπτά.

Η πρωραία δεξαμενή δεν θα μετασκευαστεί, όπως επίσης δεν θα μετασκευαστούν οι βοηθητικές μηχανές και ο καυστήρας *diesel* για τη θέρμανση του λιπαντικού. Ο λόγος για τον οποίο δεν θα πραγματοποιηθούν αυτές οι αλλαγές είναι έτσι ώστε η μετάβαση να γίνει με ομαλό τρόπο από *diesel* σε μεθανόλη και να μπορεί να γίνει σταδιακά η αξιολόγηση του νέου συστήματος. (Bomanson, et al., 2018)

Παρακάτω γίνεται πιο αναλυτική αναφορά των κυρίων στοιχείων που βρίσκονται στο νέο διαμέρισμα που αναφέρθηκε πιο πάνω.

6.2.1.1 Δεξαμενή καυσίμου

Η δεξαμενή καυσίμου για τη μεθανόλη έχει κάποιες παραμέτρους οι οποίες μπορούν να ικανοποιηθούν είτε με ολική αλλαγή είτε με μετασκευή. Αρχικά, οι διαστάσεις θα μεταβληθούν έτσι ώστε από 28m³ να μειωθεί στα 25m³ η χωρητικότητα της δεξαμενής για να υπάρχει επαρκής χώρος για τη δημιουργία της πόρτας του διαμερίσματος επάνω στο πρυμναίο κομμάτι της διαμήκουσ φρακτής. Επίσης, η διάβρωση που προκαλεί η μεθανόλη αποτελεί σημαντικό ζήτημα που πρέπει να ληφθεί υπόψη και για αυτό το λόγο κρίνεται απαραίτητη η χρήση είτε νέας δεξαμενής από υλικό που δεν διαβρώνεται, όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας, είτε να γίνει επικάλυψη με ψευδάργυρο ή νικέλιο. Τέλος, πρέπει να αποτελεί σημαντική η προσθήκη αισθητήρων για τη παρακολούθηση της στάθμης και η δημιουργία ανοιγμάτων για εσωτερικό έλεγχο της δεξαμενής. (Bomanson, et al., 2018)

6.2.1.2 Σύστημα αδρανοποίησης

Στην περίπτωση της μεθανόλης, η οποία αποτελεί ένα αρκετά εύφλεκτο καύσιμο, η χρήση συστήματος αδρανοποίησης είναι απαραίτητη. Συγκεκριμένα, η χρήση αερίου αδρανοποίησης, όπως το άζωτο, καταστέλλει τα επίπεδα οξυγόνου με αποτέλεσμα την αποφυγή δημιουργίας εύφλεκτης ατμόσφαιρας. Ακόμα, χρησιμοποιείται και για τη καταστολή των ατμών που παράγονται από τη μεθανόλη. Αυτό επιτυγχάνεται επειδή η πίεση του αερίου αδρανοποίησης είναι υψηλότερη από την πίεση των ατμών.

Εκτός από τη δεξαμενή, χρήση αερίου αδρανοποίησης πραγματοποιείται και για τον καθαρισμό των σωληνώσεων από όπου περνάει το καύσιμο εξασφαλίζοντας έτσι μικρότερο κίνδυνο πρόκλησης πυρκαγιάς.

Όπως αναφέρεται και πιο πάνω, αέριο αδρανοποίησης αποτελεί και το άζωτο, όπου θα χρησιμοποιηθεί και στον σχεδιασμό που περιγράφεται. Η τροφοδοσία του μπορεί να γίνει είτε με τη χρήση φιαλών είτε με ειδική γεννήτρια. Και στις δύο περιπτώσεις η κατανάλωση του αζώτου ταυτίζεται με αυτή του καυσίμου η οποία προκύπτει 1,14m³ ανά ημέρα. (Bomanson, et al., 2018)

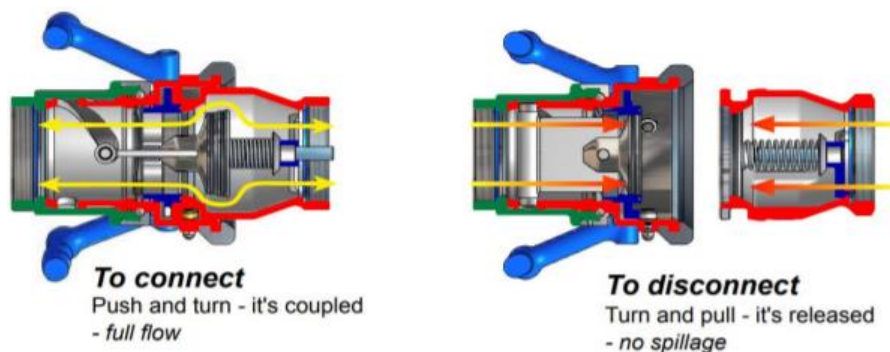
6.2.1.3 Εξαερισμός

Ο εξαερισμός επιτυγχάνεται με χρήση βαλβίδας πίεσης - κενού (*Pressure-Vacuum Valve* ή *P/V Valve*) η οποία διατηρεί τα επίπεδα πιέσεων σε φυσιολογικά επίπεδα. Αν στη δεξαμενή δημιουργηθεί υποπίεση τότε μπορεί να παρατηρηθεί συμπίεση και άρα φθορά των τοιχωμάτων της, ενώ αν υπάρξει υπερπίεση θα μπορούσε ακόμα και να προκληθεί έκρηξη. Για αυτό το λόγο, η *P/V Valve* ανοίγει και κλείνει ανάλογα με τις πιέσεις που δημιουργούνται. Στην περίπτωση του *M/S Jupiter* η βαλβίδα θα επιτρέψει την εκτόνωση της πίεσης για τιμές άνω των 150 *mBar* και επίσης θα επιτρέψει την αντιμετώπιση της υποπίεσης για τιμές κάτω των 50 *mBar*. ([www.wartsila.com/encyclopedia/term/pressure-vacuum-valve-\(p-v-valve\)](http://www.wartsila.com/encyclopedia/term/pressure-vacuum-valve-(p-v-valve)))

Ο *I.G.F. Code* λόγω της τοξικότητας της μεθανόλης κατά την εισπνοή, προβλέπει το ύψος του εξαερισμού να είναι τουλάχιστον 3 μέτρα πάνω από το κατάστρωμα έτσι ώστε να μην προκληθεί κίνδυνος. (Bomanson, et al., 2018)

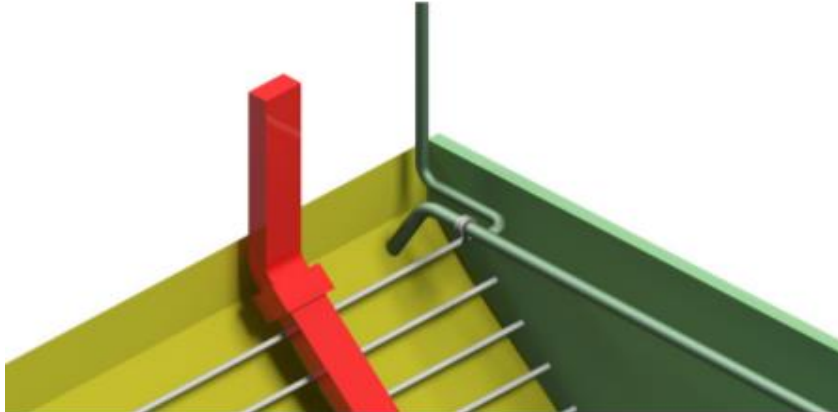
6.2.1.4 Ανεφοδιασμός και υπερχείλιση

Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο κομμάτι του ανεφοδιασμού εξαιτίας της τοξικότητας και της ευφλεκτότητας που παρουσιάζει η μεθανόλη. Η διαδικασία γίνεται στο λιμάνι, χωρίς την παρουσία μη απαραίτητων ατόμων. Το φορτηγό που θα ανεφοδιάσει το πλοίο εισέρχεται κανονικά όπως και στην περίπτωση που θα γινόταν με ένα συμβατικό καύσιμο και κατευθύνεται στο σωλήνα ανεφοδιασμού του πλοίου. Εκεί, χρησιμοποιείται σύζευξη τύπου “*dry disconnect fast couplings*” η οποία έχει εφαρμοστεί και σε άλλες περιπτώσεις ανεφοδιασμών πλοίων που χρησιμοποιούν τη μεθανόλη ως καύσιμο, όπως το *Stena Germanica*. Έτσι, και τα δύο μέρη πριν τη σύνδεση είναι κλειστά, ελαχιστοποιώντας τον κίνδυνο διαρροής.



Εικόνα 6-6: Σύζευξη και αποσύνδεση (Bomanson, et al., 2018)

Σε περίπτωση που γεμίσει η δεξαμενή και δεν γίνει αντιληπτό μέσω του συστήματος παρακολούθησης "high alarm", προκειμένου να αποφευχθεί η υπερχειλίση υπάρχει μια διακλάδωση στο σωλήνα εξαερισμού που οδηγεί κατευθείαν έξω από το πλοίο. Η διακλάδωση αυτή έχει σαν εμπόδιο ένα δίσκο έκρηξης ο οποίος σπάει και επιτρέπει τη διέλευση του καυσίμου. Πρέπει να τονιστεί ότι η μεθανόλη είναι διαλυτή στο νερό και βιοδιασπώμενη οπότε δεν υπάρχει κίνδυνος σοβαρής μόλυνσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος. (Bomanson, et al., 2018)



Εικόνα 6-7: Σωλήνας εξαερισμού και η διακλάδωση με το σωλήνα υπερχειλίσης (Bomanson, et al., 2018)

6.2.2 Σύστημα σωληνώσεων

Η επιλογή των σωληνώσεων αποτελεί σημαντικό κομμάτι της ασφάλειας τόσο των ατόμων όσο και του πλοίου. Όπως αναφέρεται και πιο πάνω, χρησιμοποιούνται διπλές σωληνώσεις έτσι ώστε το εξωτερικό κομμάτι να περιορίσει τη διαρροή που μπορεί να προκύψει από ρωγμή του εσωτερικού κομματιού.

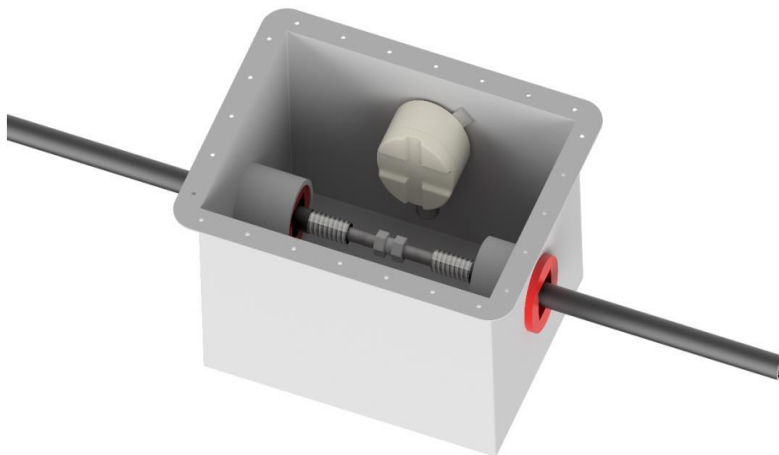
Το υλικό που προτιμάται είναι ο ανοξείδωτος χάλυβας λόγω της αντοχής που έχει έναντι της διαβρωτικής μεθανόλης. Ο εσωτερικός σωλήνας είναι λείος προκειμένου να μην παρεμποδίζεται η ροή. Όσο για τον εξωτερικό σωλήνα, έχει αυλακώσεις και εξωτερικά προστατεύεται με επένδυση από λάστιχο.



Εικόνα 6-8: Σωλήνας με διπλά τοιχώματα FLEXWELL Safety Pipe (Bomanson, et al., 2018)

Εκτός από τους σωλήνες είναι σημαντικές και οι συνδέσεις μεταξύ τους. Η χρήση κουτιών στα σημεία όπου γίνονται συνδέσεις αποσκοπεί στη μείωση του κινδύνου διαρροής. Το υλικό κατασκευής τους είναι ίδιο με αυτό των σωληνώσεων, δηλαδή ανοξείδωτος χάλυβας, και εσωτερικά των κουτιών υπάρχουν αισθητήρες ατμού οι οποίοι ανιχνεύουν μια πιθανή διαρροή.

Ο αριθμός των συνδέσεων πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος για ελαχιστοποίηση του ρίσκου μιας πιθανής διαρροής. Οι περισσότερες συνδέσεις βρίσκονται μεταξύ του διαμερίσματος όπου στεγάζεται η δεξαμενή της μεθανόλης και του πρωαίου μηχανοστασίου. Η πίεση του συστήματος είναι γύρω στα 3 bar.



Εικόνα 6-9: Σύνδεση των σωλήνων εσωτερικά του προστατευτικού κουτιού (Bomanson, et al., 2018)

6.2.3 Σύστημα ανίχνευσης ατμών

Η ασφάλεια αποτελεί πρωταρχικό στόχο στη μετασκευή του *road ferry M/S Jupiter*. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο, όπως αναφέρεται και παραπάνω, χρησιμοποιούνται ανιχνευτές ατμών με σκοπό την εύρεση μιας πιθανής διαρροής από τη χρήση της μεθανόλης. Οι ανιχνευτές βρίσκονται στο χώρο της δεξαμενής, στις συνδέσεις των σωληνώσεων και δίπλα στις μηχανές.

Οι ανιχνευτές λειτουργούν με βάση την καταγραφή των *p.p.m.* (*parts per million*) και το κατώτερο όριο έκρηξης είναι 60000 *p.p.m.*. Στην περίπτωση που μελετάται, οι ανιχνευτές έχουν ρυθμιστεί προκειμένου να ενεργοποιούνται στο 15% και 30% αυτού του ορίου και έτσι να λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα για την αντιμετώπιση τυχόν διαρροής. (Bomanson, et al., 2018)

6.2.4 Σύστημα πυρασφάλειας

Ιδιαίτερη μέριμνα πρέπει να δοθεί στο σύστημα πυρασφάλειας που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση χρήσεως μεθανόλης ως ναυτιλιακό καύσιμο. Ποικίλα χαρακτηριστικά της φλόγας απαιτούν τη χρήση ιδιαίτερων διατάξεων κυρίως για την ανίχνευση της. Όλα αυτά θα παρουσιαστούν παρακάτω διαχωρίζοντας την παρούσα υποενότητα στα χαρακτηριστικά της φλόγας, στον τρόπο αντιμετώπισης της και στην παρουσίαση επικίνδυνων ζωνών επάνω στον υπό μελέτη σχεδιασμό μετασκευής του *road ferry M/S Jupiter*. (Bomanson, et al., 2018)

6.2.4.1 Χαρακτηριστικά φωτιάς

Όπως αναφέρεται και στην εισαγωγή, η φλόγα που δημιουργείται από τη μεθανόλη δεν είναι εύκολα ορατή, ιδιαίτερα σε χώρους όπου δεν υπάρχει επαρκής φωτισμός. Εκτός της ορατότητας υπάρχουν και άλλα χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στη φωτιά από τη μεθανόλη όπως είναι το όριο ευφλεκτότητας, η θερμότητα, η εξάτμιση του καυσίμου και ο ρυθμός έκλυσης θερμότητας.

Το όριο ευφλεκτότητας αναφέρθηκε στην εισαγωγή και είναι σημαντικό να τονιστεί το εύρος που διαθέτει και είναι μεταξύ των τιμών 6,7-36% κατά όγκο σε αναλογία με τον αέρα. Σε συνδυασμό με την τάση ατμών, όπου η τιμή για 20°C είναι 12,3kPa, το κατώτερο όριο ευφλεκτότητας μεταφράζεται στους 11°C, το οποίο αποτελεί το σημείο ανάφλεξης, ενώ το ανώτερο σημείο ευφλεκτότητας είναι στους 41°C. Στον παρακάτω πίνακα γίνεται σύγκριση της μεθανόλης με *diesel* και *gasoline*, και παρατηρείται πως σε φυσιολογικές θερμοκρασίες εντός ενός διαμερίσματος ή κιβωτίου, η μεθανόλη είναι πιο εύφλεκτη.

	Τάση ατμών ¹ 20°C (kPa)	Όριο ευφλεκτότητας ¹ (vol. %)	Όριο Θερμοκρασιών ² (°C)
<i>Methanol</i>	12,3	6-36	11-41
<i>Diesel</i>	0,05	1-6	60-150
<i>Gasoline</i>	40-100	1,4-7,6	-43 - -10

Πίνακας 6-5: Όριο θερμοκρασιών μεθανόλης, *diesel* και *gasoline*) (Bomanson, et al., 2018)¹, (Evegren, 2017)²

Η μικρή ύπαρξη υπολειμμάτων από τη στάχτη αποτελεί ένα λόγο που η φλόγα δεν είναι τόσο ορατή και δεν έχει το συνηθισμένο φωτεινό χρώμα. Η θερμότητα εκλύεται με τη μορφή ακτινοβολίας από τη φωτιά σε ποσοστό 17%, το οποίο είναι μικρότερο συγκριτικά με άλλα υγρά καύσιμα όπως είναι το επτάνιο που έχει ποσοστό 36%. Για φωτιά που έχει προκληθεί από μεθανόλη με έκταση $50m^2$ και $4m^2$ έχει βρεθεί πως η ακτινοβολία από τη θερμότητα στα $2m$ είναι $10 kW/m^2$ και $2,6 kW/m^2$. Ενδεικτικά στα $40 kW/m^2$ προκαλείται άμεσος θάνατος, στα $10 kW/m^2$ προκαλείται κάψιμο στο εκτεθειμένο δέρμα και στα $5 kW/m^2$ δεν υπάρχει κάποιος σοβαρός κίνδυνος. Παρατηρείται λοιπόν πως η φωτιά από τη μεθανόλη είναι σχετικά εύκολα προσβάσιμη για κατάσβεση από τους πυροσβέστες συγκριτικά με φωτιές από άλλα καύσιμα όπως το *diesel*, το οποίο απελευθερώνει έως και 5 με 7 φορές περισσότερη ακτινοβολία στις αντίστοιχες περιπτώσεις που παρουσιάζονται παραπάνω.

Το πόσο της θερμότητας που δέχεται ένα αντικείμενο εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό τόσο από την απόσταση της πηγής με αυτό όσο και από τον καπνό. Ο καπνός επιδρά σαν εμπόδιο με αποτέλεσμα η θερμότητα από το κέντρο της φλόγας να μη μπορεί να διαφύγει σε σχέση με τη θερμότητα που βρίσκεται εξωτερικά.

Όπως φαίνεται παραπάνω, αύξηση του μεγέθους της φλόγας συνεπάγεται και αύξηση της θερμότητας που απελευθερώνεται με αποτέλεσμα να παρατηρείται η εξάτμιση του καυσίμου, η οποία είναι ανάλογη με τα δύο μεγέθη που αναφέρθηκαν. Τυπικές τιμές εξάτμισης της μεθανόλης είναι $0,021 kg/m^2s$ για φλόγα που καταλαμβάνει επιφάνεια $1m^2$.

Τέλος, ένα ακόμα στοιχείο της φλόγας είναι ο ρυθμός που εκλύεται η θερμότητα. Ο συνδυασμός της χαμηλής εξάτμισης που αναφέρεται στην προηγούμενη παράγραφο και η τελική θερμότητα που εκλύεται κατά την καύση προκαλούν ένα μικρό ρυθμό έκλυσης θερμότητας που ανέρχεται στα 400 με $500 kW/m^2$. Η τιμή αυτή είναι κατά το ένα τρίτο μικρότερη από την αντίστοιχη του *diesel* και κατά ένα πέμπτο επίσης μικρότερη από του *gasoline*. (Evegren, 2017)

6.2.4.2 Ανίχνευση και αντιμετώπιση

Η απουσία καπνού, δηλαδή των ακάθαρτων σωματιδίων του άνθρακα που είναι γνωστά ως αιθάλη, σημαίνει πως οι αντίστοιχοι ανιχνευτές είναι αναποτελεσματικοί για τον εντοπισμό της φωτιάς. Για αυτό το λόγο προτείνεται η χρήση υπέρυθρων ανιχνευτών (*Infrared Detectors* ή *I.R.*) οι οποίοι μπορούν να ανιχνεύσουν τη φωτιά ακόμα και όταν μεσολαβεί κάποιο εμπόδιο. Οι θέσεις που θα πρέπει να τοποθετηθούν είναι κοντά στις μηχανές. Ανιχνευτές καπνού είναι επίσης χρήσιμοι για τον εντοπισμό φωτιάς από άλλη αιτία εκτός της μεθανόλης ή και ακόμα τον εντοπισμό φωτιάς λόγω αυτής που έχει επεκταθεί και έχει επεκταθεί σε μέρος του εξοπλισμού. Κλείνοντας, ανιχνευτές θερμότητας θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε μέρη όπως το αντλιοστάσιο αρκεί να μη τοποθετούνται κοντά σε μέρη όπου πηγάζει η θερμότητα και θα μπορούσε να τους ενεργοποιήσει χωρίς σκοπό.

Για την αντιμετώπιση μιας πιθανής πυρκαγιάς, το πλοίο διαθέτει συστήματα πυρόσβεσης. Πιο συγκεκριμένα, στο κατάστρωμα όπου βρίσκονται τα σωστικά μέσα

υπάρχουν δύο εγκαταστάσεις εκτόξευσης νερού (*water cannons*), ενώ τόσο στο κύριο κατάστρωμα όσο και στους χώρους κάτω από αυτό υπάρχουν σημεία για τη σύνδεση μανικών. Σημαντική είναι και η χρήση συστήματος *sprinkler* που βρίσκεται στην υπερκατασκευή και καλύπτει την περιοχή του κυρίου καταστρώματος με δυνατότητα 600 λίτρων ανά τετραγωνικό μέτρο την ώρα. Η τροφοδοσία του νερού γίνεται από δύο *sea chest* μέσω δύο αντλιών που προορίζονται για το σύστημα πυρόσβεσης. Η θέση των *sea chest* βρίσκεται στο δεύτερο διαμέρισμα. Επίσης, στο προωραίο τμήμα αποθήκευσης του κυρίου καταστρώματος υπάρχει και φιάλη φορητού αφρού.

Εντός του χώρου του μηχανοστασίου, πέρα από τους υποδοχείς μανικών, υπάρχει και το σύστημα κατάσβεσης με χρήση αδρανούς αερίου. (Bomanson, et al., 2018)

Το σύστημα που χρησιμοποιείται είναι το *Clean Agent FS 49 CS* με βασικό χαρακτηριστικό την κατάσβεση φωτιάς χωρίς να θέτει σε κίνδυνο την υγεία των ατόμων. Το σύστημα μέσω τη χρήση μίγματος των αερίων *R-134a*, *R-125* και *CO₂* καταστέλλει τη φωτιά και διατηρεί το οξυγόνο στο χώρο σε ικανοποιητικά επίπεδα για το άτομο. (BrassBell, 2012) Για την περίπτωση της μετασκευής, το σύστημα *Clean Agent FS 49 CS* θα επεκταθεί στο διαμέρισμα που στεγάζεται η νέα δεξαμενή.

Ακόμα μία σημαντική προσθήκη στο σύστημα πυρασφάλειας είναι η χρήση νερού στο κατάστρωμα προκειμένου να απομακρύνονται τα υπολείμματα μεθανόλης που προκύπτουν κατά τον ανεφοδιασμό. Εκτός αυτού, το σύστημα χρησιμοποιείται και για τη μόνωση μεταξύ των χώρων του μηχανοστασίου και του καταστρώματος. (Bomanson, et al., 2018)

Κλείνοντας, είναι σημαντικό να επισημανθεί πως για τη μεθανόλη τα μέσα κατάσβεσης που χρησιμοποιούν το νερό δεν είναι και τόσο αποτελεσματικά εξαιτίας της χαμηλής θερμότητας που παράγεται από την καύση της μεθανόλης. Στην περίπτωση αυτή, ένας τρόπος κατάσβεσης είναι να αραιωθεί το καύσιμο σε ποσοστό 90% προκαλώντας όμως τη δημιουργία αόρατης φλόγας. Για αυτό το λόγο πιο αποτελεσματικός τρόπος καταπολέμησης είναι η προσθήκη αφρού με αντίσταση στις αλκοόλες στο σύστημα νερού που θα χρησιμοποιηθεί. (Evegren, 2017)

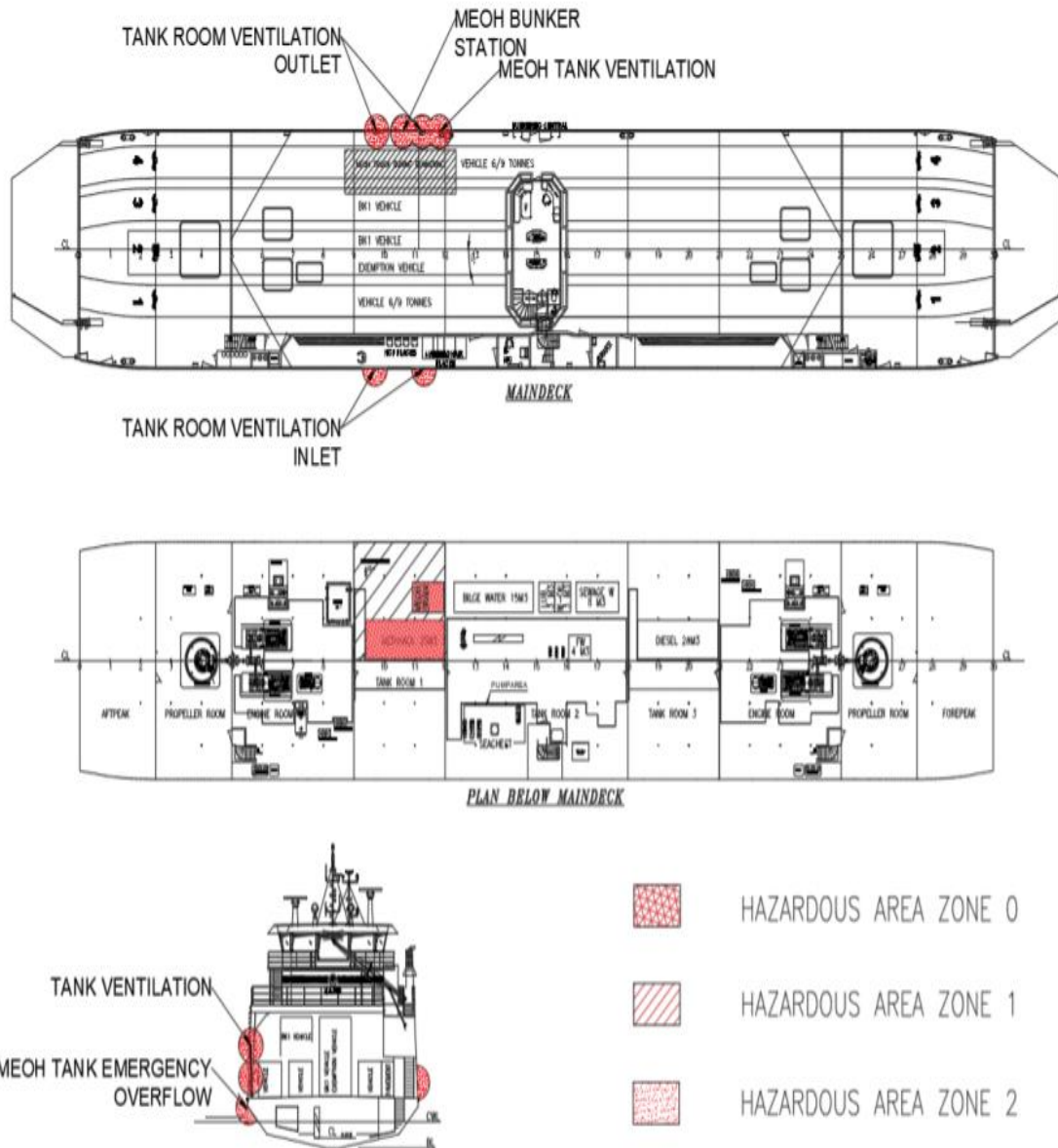
6.2.4.3 Ζώνες επικινδυνότητας

Σημαντική μέριμνα δόθηκε στην κατηγοριοποίηση διαφόρων σημείων του πλοίου προκειμένου να καθοριστεί ο βαθμός επικινδυνότητας με βάση την παρουσία εύφλεκτου καυσίμου και ατμών του. Στην περίπτωση του σχεδιασμού μετασκευής, λήφθηκαν υπόψη οι κανονισμοί του *DNV-GL* όπου ορίζει τις εν λόγω περιοχές. (Bomanson, et al., 2018)

Σύμφωνα με τον *DNV-GL* υπάρχουν οι εξής ζώνες: (DNV-GL, 2017)

- Ζώνη 0: Η ύπαρξη εύφλεκτης ατμόσφαιρας είναι συνεχής ή για μεγάλο διάστημα.
- Ζώνη 1: Η εύφλεκτη ατμόσφαιρα ίσως προκληθεί κατά τη λειτουργία του πλοίου.

- Ζώνη 2: Η εύφλεκτη ατμόσφαιρα δεν είναι σίγουρο ότι θα δημιουργηθεί κατά τη λειτουργία του πλοίου, ενώ αν δημιουργηθεί θα είναι για μικρό χρονικό διάστημα.



Εικόνα 6-10: Σχέδιο παρουσίασης επικίνδυνων ζωνών επάνω στο πλοίο (Bomanson, et al., 2018)

Με βάση το σχέδιο, παρατηρείται ότι οι δεξαμενές της μεθανόλης και της συλλογής διαρροών αποτελούν ζώνες επικινδυνότητας 0, αφού η παρουσία του καυσίμου είναι σχεδόν μόνιμη εκεί. Ο ευρύτερος χώρος όπου βρίσκονται οι δεξαμενές θεωρείται ζώνης επικινδυνότητας 1 αφού κατά τη λειτουργία του πλοίου ξεκινάει η μεταφορά της μεθανόλης και άρα η πιθανότητα δημιουργίας εύφλεκτης ατμόσφαιρας.

Η ζώνη επικινδυνότητας 2 αποτελείται από περισσότερα μέρη όπως φαίνεται και στο σχέδιο. Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί πως εισάγεται η έννοια της ακτίνας γύρω από αυτές τις περιοχές. Η ακτίνα διαφέρει ανάλογα με το μέγεθος του πλοίου. Έτσι, στην παρούσα περίπτωση αναμένεται να υπάρχει μικρότερος όγκος ατμών που

μπορεί να διαλυθεί γρηγορότερα στον αέρα οπότε και η ακτίνα ορίζεται στο ένα μέτρο. (Bomanson, et al., 2018)

6.2.5 Μετασκευή στο χώρο των μηχανών

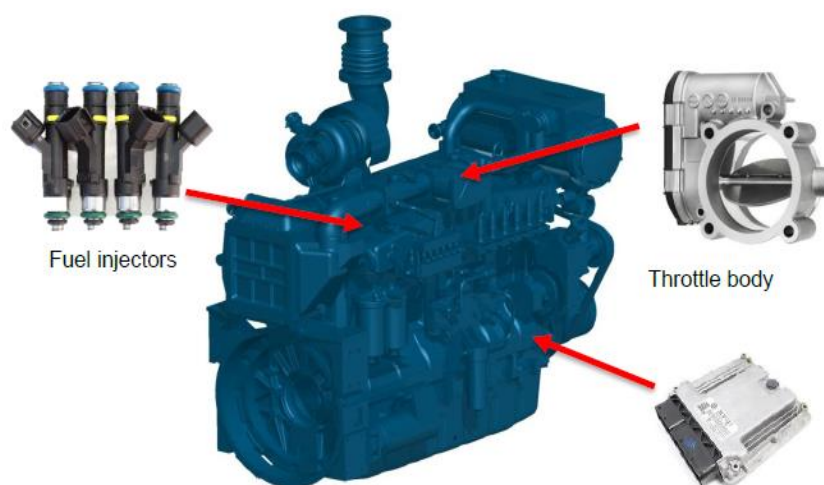
Στο σχέδιο μετασκευής δεν προβλέπεται η αλλαγή όλων των μηχανών, παρά μόνο αυτών που βρίσκονται στο πρυμναίο τμήμα. Λαμβάνοντας υπόψη χαρακτηριστικά όπως είναι ο υψηλός αριθμός οκτανίου και ο χαμηλός αριθμός κετανίου της μεθανόλης, προτείνεται η χρήση μηχανής *Spark-Ignited Port-Fuel Injection (SI-PFI)*.

Ο χαμηλός αριθμός κετανίου δείχνει ότι η μεθανόλη δεν μπορεί να αναφλεχθεί από μόνη της και για αυτό το λόγω είναι απαραίτητη η χρήση ενός εναυστήρα. Επίσης, με τη χρήση εγχυτήρα *Port-Fuel Injection* δεν δημιουργούνται μεγάλες πιέσεις στο θάλαμο με αποτέλεσμα να μη χρειάζονται επιπλέον μελέτες αντοχής εντός του θαλάμου και των υπόλοιπων σωληνώσεων μεταφοράς του καυσίμου.

Τα δεδομένα των μηχανών *Spark Ignited* που έχουν μελετηθεί αφορούν δύο μετασκευές κινητήρων που διενεργήθηκαν στο πρόγραμμα “*Green Pilot*”. Παρακάτω θα γίνει αναφορά των χαρακτηριστικών τους. (Ramne, et al., 2018)

6.2.5.1 Weichai 121 Engine

Ο κινητήρας *Weichai* ήταν *Spark Ignited* πριν τη μετασκευή του. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούταν ως καύσιμο συμπιεσμένο φυσικό αέριο (*Compressed Natural Gas*), οπότε δεν είναι απαραίτητη η προσθήκη σπινθηριστήρων και η αλλαγή των κυλίνδρων. Η μετασκευή πραγματοποιήθηκε από τη *FiTech* με σκοπό την αλλαγή του καυσίμου σε μεθανόλη. Η αλλαγή αυτή προϋποθέτει προσθήκη πεταλούδας, *port fuel* εγχυτήρες, αλλαγές στο σύστημα πολλαπλών εισόδων του καυσίμου και ρύθμιση του συστήματος ελέγχου της μηχανής για το νέο καύσιμο.



Εικόνα 6-11: Τροποποιήσεις Weichai 121 Engine (Ramne, et al., 2018)

Η ισχύς του κινητήρα είναι 313 kW στα 2000 r.p.m. και μέγιστη ροπή 1530 N*m στις 1500 στροφές. Διαθέτει 6 κυλίνδρους σε σειρά και η συνολική τους χωρητικότητα είναι ίση με 12 λίτρα. (Ramne, et al., 2018)

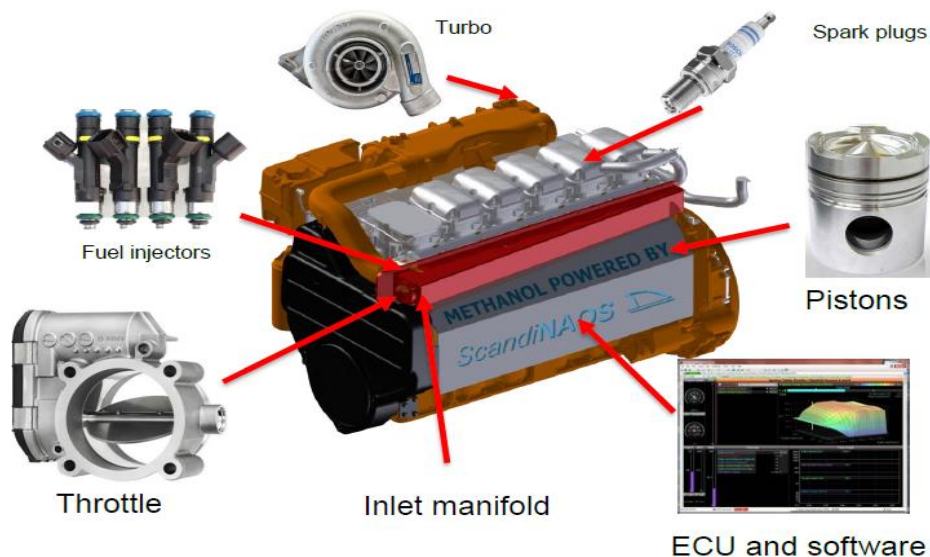
Μέσω σειράς μετρήσεων των NO_x, προέκυψε ότι ο συντελεστής εκπομπών ισούται με 1,38 g/kW με βάση τα πρότυπα του I.M.O. για το Tier III και 1,77 g/kW με βάση τα Ευρωπαϊκά πρότυπα. Αντίστοιχα τα όρια των προτύπων είναι 1,96 g/kW και 1,8 g/kW, οπότε ικανοποιούνται.

Μετρήσεις λήφθηκαν και για τα αιωρούμενα σωματίδια, τα οποία ανέρχονται σε 0,0000282 g/kW με το ευρωπαϊκό όριο να είναι στα 0,015 g/kW.

Οι επιδόσεις του κινητήρα είναι παρόμοιες με αυτές ενός συμβατικού *diesel*. Ακόμα, ως προς τα επίπεδα θορύβου παρατηρείται μείωση της τάξεως των 6 dB, κάνοντας με αυτό τον τρόπο λιγότερο επιβλαβές το εργασιακό περιβάλλον. (Tunér, 2018)

6.2.5.2 Scania 131

Ο κινητήρας *Scania 131* κατασκευάστηκε με προδιαγραφές για χρήση καυσίμου *diesel*. Η μετασκευή του συνεπάγεται ένα μεγάλο αριθμό νέων προσθηκών προκειμένου να μπορεί να είναι αποτελεσματικός κατά τη χρήση της μεθανόλης. Συγκεκριμένα, στις προσθήκες περιλαμβάνονται σπινθηριστήρες στη θέση των εγχυτήρων *diesel*, προσαρμογή του συστήματος πολλαπλών εισόδων για τους εγχυτήρες, αλλαγή των πιστονιών με αντίστοιχα πιστόνια μικρότερης συμπίεσης και ρύθμιση του συστήματος ελέγχου της μηχανής με βάση τα νέα χαρακτηριστικά του κινητήρα. (Ramne, et al., 2018)



Εικόνα 6-12: Τροποποιήσεις Scania 131 engine (Ramne, et al., 2018)

Κεφάλαιο 7^ο: Περιβαλλοντικός κύκλος καυσίμου του *M/S Jupiter*

Στην παρούσα ενότητα γίνεται μια αποτίμηση του περιβαλλοντικού κόστους που έχει η χρήση της μεθανόλης στην περίπτωση της μετασκευής του *M/S Jupiter* και ταυτόχρονα γίνεται σύγκριση με το ήδη υπάρχον καύσιμο.

Ο κύκλος του καυσίμου διαχωρίζεται σε δύο σημαντικά κομμάτια όπου το ένα περιλαμβάνει την πορεία του καυσίμου από την πηγή της εξόρυξης, την επεξεργασία του και τη μεταφορά του για το ανεφοδιασμό του πλοίου (*well to tank*), ενώ το άλλο κομμάτι σχετίζεται με τη χρήση που πραγματοποιείται επάνω στο πλοίο (*tank to propeller*).

Τα αέρια του θερμοκηπίου (*Green House Gases* ή *G.H.G.*) θα μονοπωλήσουν το ενδιαφέρον στο παρόν κεφάλαιο και συγκεκριμένα το διοξείδιο του άνθρακα. Εκτός αυτού, στα αέρια θερμοκηπίου συγκαταλέγονται τόσο το μεθάνιο CH_4 όσο και το υποξείδιο του αζώτου N_2O . Προκειμένου να υπάρχει ομοιογένεια εισάγεται ο όρος $\text{CO}_{2,\text{eq}}$ με τον οποίο μετατρέπονται οι ποσότητες του μεθανίου και του υποξειδίου του αζώτου σε διοξείδιο του άνθρακα. (Ellis & Svanberg, 2018)

Έτσι, ισχύει πως 1g μεθανίου αντιστοιχεί σε 28g $\text{CO}_{2,\text{eq}}$ και 1g υποξειδίου του αζώτου σε 265g $\text{CO}_{2,\text{eq}}$. (IPCC, 2013)

7.1 Καύσιμο και κατανάλωση

Το καύσιμο που χρησιμοποιείται στο *road ferry M/S Jupiter* είναι το *MK1 Diesel Fuel* το οποίο ουσιαστικά αποτελεί 1^{ης} κλάσεως *diesel* με βάση την περιβαλλοντική κατάταξη που ορίζει η Σουηδία. Κύριο στοιχείο του συγκεκριμένου καυσίμου αποτελεί η χαμηλή περιεκτικότητα του σε θείο η οποία ανέρχεται στο μέγιστο αριθμό των 10p.p.m. ή 0,001%.

Οι ημερήσιες ανάγκες καυσίμου του *road ferry M/S Jupiter* ανέρχονται στον ένα τόνο ημερησίως, οπότε στο χρόνο απαιτούνται συνολικά 365 τόνοι. Με βάση την κατώτατη θερμογόνο δύναμη *L.H.V.* από τον πίνακα 1 προκύπτει ότι οι ενεργειακές ανάγκες του πλοίου ανέρχονται στα 15548GJ το χρόνο. Ο ανεφοδιασμός του πλοίου πραγματοποιείται ανά 14 ημέρες.

Στην περίπτωση όπου χρησιμοποιηθεί μεθανόλη ο ανεφοδιασμός θα πραγματοποιείται ανά 8 ημέρες λόγω της σχεδόν διπλής ποσότητας που απαιτείται για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών του πλοίου. (Ellis & Svanberg, 2018)

7.2 Εκπομπές *well to tank*

Παρακάτω θα γίνει αναλυτική παρουσίαση του τρόπου παραγωγής και διανομής των καυσίμων για την περίπτωση του *road ferry M/S Jupiter*. Οι περιπτώσεις καυσίμων

που θα εξεταστούν είναι το *MK 1 Diesel*, που χρησιμοποιείται ήδη, και η μεθανόλη. Στη μεθανόλη θα γίνει αναφορά στον τρόπο παραγωγής της που σχετίζεται με το φυσικό αέριο αλλά και από ανανεώσιμες πηγές όπως είναι τα δασικά προϊόντα. (Ellis & Svanberg, 2018)

7.2.1 MK 1 Diesel

Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται το μαζούτ το οποίο επεξεργάζεται προκειμένου να παραχθεί το *MK 1 Diesel*. Στην περίπτωση που μελετάται, το διυλιστήριο όπου γίνεται η επεξεργασία βρίσκεται στο *Göteborg* και από εκεί μέσω φορτηγού μεταφέρεται για αποθήκευση στο *Loudden* το οποίο βρίσκεται στη Στοκχόλμη. Η απόσταση που διανύεται είναι περίπου 400 χιλιόμετρα ενώ από το σημείο αποθήκευσης μέχρι την *Östanå*, για τον ανεφοδιασμό του *M/S Jupiter*, είναι επιπλέον 50 χιλιόμετρα. (Ellis & Svanberg, 2018)

7.2.2 Μεθανόλη μέσω φυσικού αερίου

Η παραγωγή της μεθανόλης στηρίζεται κατά κύριο λόγο σε κοιτάσματα φυσικού αερίου και μέσω της μεθόδου αναμόρφωσης με ατμό γίνεται η επεξεργασία. Θεωρείται ότι ο σταθμός επεξεργασίας βρίσκεται στη Νορβηγία και η μεταφορά μέχρι το *Södertälje* της Σουηδίας είναι περίπου 500 ναυτικά μίλια. Εκεί, αποθηκεύεται και μεταφέρεται μέσω φορτηγού ανεφοδιασμού 90 χιλιόμετρα βορειοανατολικά, στην *Östanå*. (Brynolf, 2014)

7.2.3 Πράσινη μεθανόλη

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η πράσινη μεθανόλη εξαιτίας της ουδετερότητας του κύκλου του άνθρακα. Στην περίπτωση που παρουσιάζεται η παραγωγή διενεργείται με χρήση δασικών προϊόντων. Μετά από την επεξεργασία, η απόσταση που διανύει το τελικό προϊόν είναι 400 χιλιόμετρα μέχρι να φτάσει στο λιμάνι όπου θα γίνει ο ανεφοδιασμός. (Ellis & Svanberg, 2018)

7.2.4 Συνολικές εκπομπές *well to tank*

Οι παρακάτω πίνακες αποτυπώνουν τα ποσά που εκλύονται από το κομμάτι της εξόρυξης, της επεξεργασίας και της διανομής του καυσίμου μέχρι τον τελικό προορισμό. Οι ρύποι που συναντώνται είναι τα οξείδια του αζώτου και του θείου, τα αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου 0,01 χιλιοστών και τα αέρια του θερμοκηπίου.

	<i>MKI Diesel</i>	<i>Methanol_{N.G.}</i>	<i>Methanol_{F.R.}</i>
CO ₂ (g/MJ)	7,1	20,5	17
CH ₄ (g/MJ)	0,078	0,011	0,043
N ₂ O (g/MJ)	0,00017	0,00031	0,00021
CO _{2,eq} (g/MJ)	9,3	20,9	18,3

Πίνακας 7-6: Well to tank παραγωγή αερίων θερμοκηπίου (Brynolf, 2014)

	<i>MKI Diesel</i>	<i>Methanol_{N.G.}</i>	<i>Methanol_{F.R.}</i>
NO _x (g/MJ)	0,023	0,051	0,047
SO _x (g/MJ)	0,041	0,003	0,046
P.M. ₁₀ (g/MJ)	0,0011	0,00063	0,0108

Πίνακας 7-7: Well to tank παραγωγή SO_x, NO_x και P.M.₁₀ (Brynolf, 2014)

7.3 Εκπομπές tank to propeller

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι ρύποι που εκλύονται κατά τη λειτουργία των μηχανών του *M/S Jupiter*. Στην περίπτωση του *MKI Diesel* οι μηχανές αριθμούνται σε 4 *Volvo Penta D12D-C MH*, με την κάθε μία να έχει ισχύ 331 kW. Για τη μεθανόλη λήφθηκαν μετρήσεις από τη μηχανή *Weichai* που έχει μετασκευαστεί σε *S.I.- P.F.I.* και χρησιμοποιείται στο *GreenPilot Project*. Η μέγιστη ισχύς ανέρχεται στα 313 kW. (Ramne, et al., 2018)

	<i>MKI Diesel (with particle filter)</i>	<i>MKI Diesel¹</i>	<i>Methanol S.I.</i>
CO ₂ (g/MJ)	74,3	74,2	70
CH ₄ (g/MJ)	-	-	-
N ₂ O (g/MJ)	-	-	-
CO _{2,eq} (g/MJ)	74,3	74,2	70

Πίνακας 7-8: Tank to propeller παραγωγή αερίων του θερμοκηπίου (Ellis & Svanberg, 2018)

	<i>MKI Diesel (with particle filter)</i>	<i>MKI Diesel</i>	<i>Methanol S.I.</i>
NO _x (g/MJ)	0,635	0,639	0,285
SO _x (g/MJ)	-	-	-
P.M. ₁₀ (g/MJ)	0,00056	0,0054	0,0000019

Πίνακας 7-9: Tank to propeller παραγωγή SO_x, NO_x και P.M.₁₀ (Ellis & Svanberg, 2018)

Στο παρακάτω διάγραμμα γίνεται παρουσίαση των συνολικών εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου με βάση την ετήσια κατανάλωση καυσίμου για το *M/S Jupiter*. Αξίζει να τονιστεί πως στην περίπτωση της παραγωγής μεθανόλης από δασοκομικά προϊόντα δεν παρατηρείται επιβάρυνση του περιβάλλοντος αφού η ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα που απελευθερώνεται απορροφάται ολοκληρωτικά από το περιβάλλον.

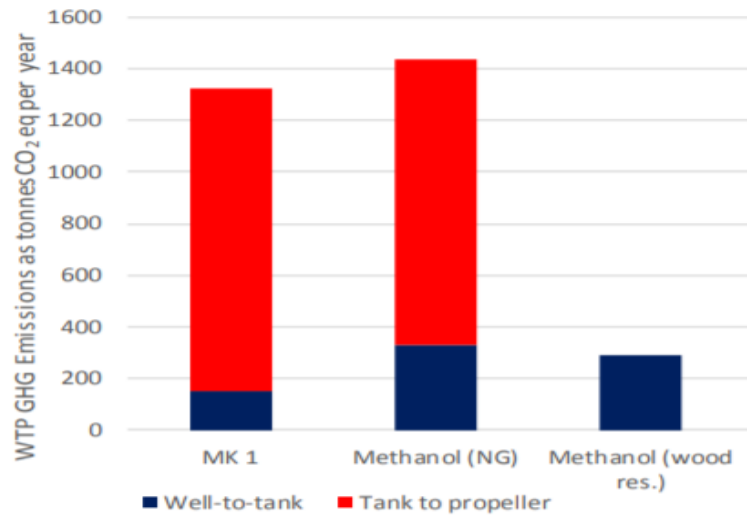


Figure 7-1: Ετήσια παραγωγή G.H.G. κατά τη λειτουργία του M/S Jupiter (Ellis & Svanberg, 2018)

Τέλος, σημαντική είναι η παρουσία και των διαγραμμάτων για την ετήσια παραγωγή των αιωρούμενων σωματιδίων και των οξειδίων του αζώτου. Στο *Figure 2* παρατηρείται ότι η παραγωγή σωματιδίων είναι σχεδόν μηδενική στην περίπτωση της μεθανόλης εξαιτίας της χημικής της σύστασης η οποία απαρτίζεται από ένα άτομο άνθρακα. Για αυτό το λόγο δεν παρατηρείται μεγάλος αριθμός σωματιδίων σε αντίθεση με άλλα καύσιμα που έχουν μεγαλύτερες αλυσίδες άνθρακα. Από την άλλη πλευρά, στο *Figure 3* παρατηρείται σημαντική μείωση των οξειδίων του αζώτου λόγω των χαμηλών πιέσεων που επικρατούν στο θάλαμο καύσης, κάτι που συνεπάγεται και στη μείωση της θερμοκρασίας εντός αυτού. (Ramne, et al., 2018)

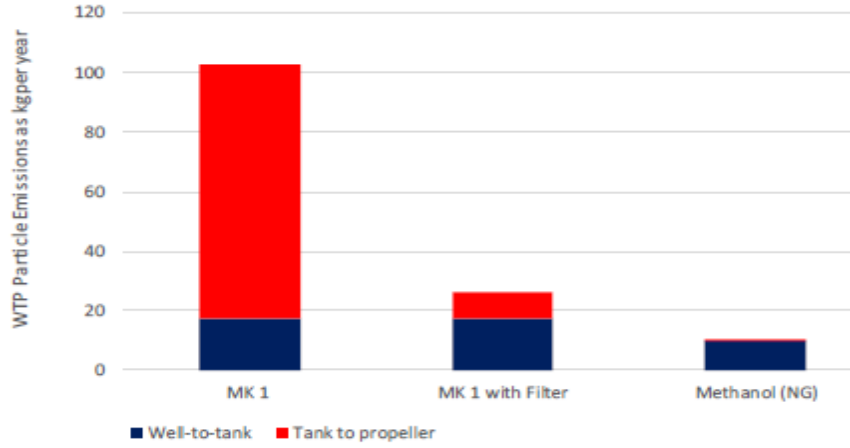


Figure 7-2: Ετήσια παραγωγή PM κατά τη λειτουργία του M/S Jupiter (Ellis & Svanberg, 2018)

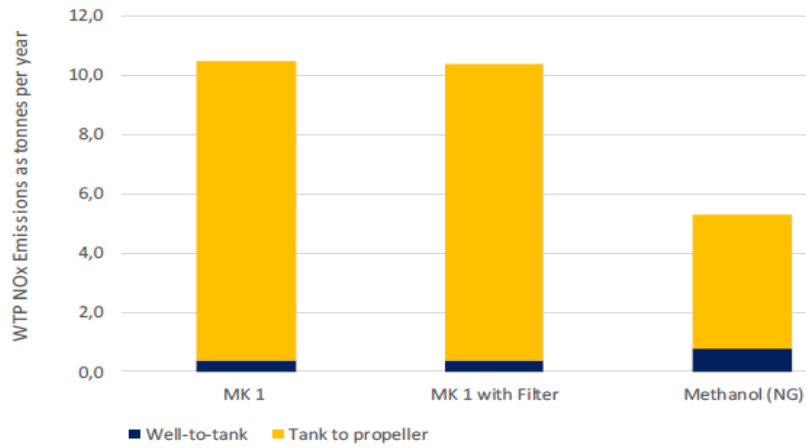


Figure 7-3: Ετήσια παραγωγή NO_x κατά τη λειτουργία του M/S Jupiter (Ellis & Svanberg, 2018)

Κεφάλαιο 8^ο: Οικονομικά στοιχεία

8.1 Τιμή της μεθανόλης

Βασικό χαρακτηριστικό που καθορίζει την τιμή της μεθανόλης είναι ο νόμος της προσφοράς και της ζήτησης. Όπως φαίνεται και παρακάτω, η τιμή της παρουσιάζει μεγάλες διακυμάνσεις ανάλογα με την εκάστοτε χρονική περίοδο.

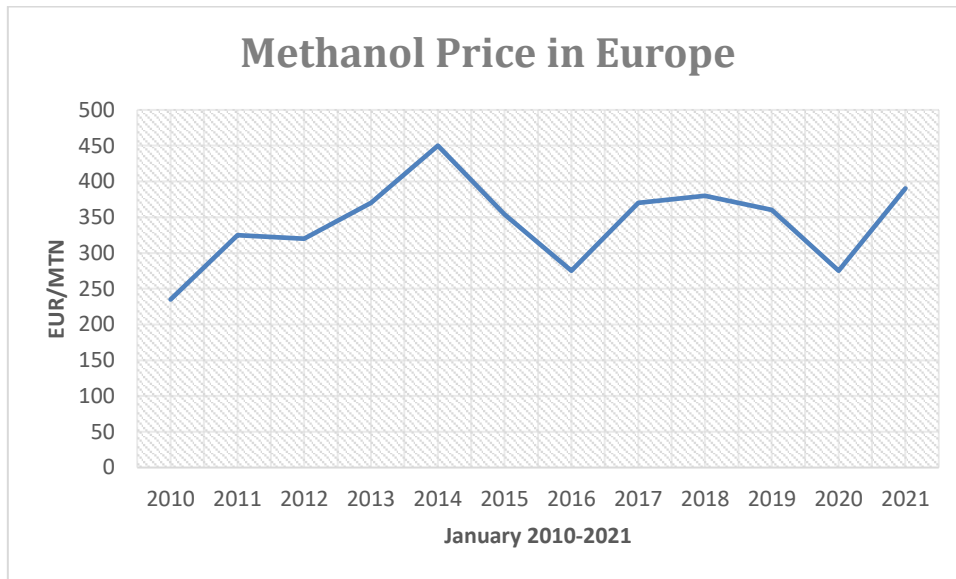


Figure 8-4: Τιμή της μεθανόλης για τον Ιανουάριο 2020-2021 (Methanex, 2021)

Η τιμή της μεθανόλης για το πρώτο τρίμηνο του 2021 στην Ευρώπη έχει οριστεί στα 390 ευρώ ανά τόνο παρουσιάζοντας αύξηση σε σχέση με το κλείσιμο του 2020 όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα. (Methanex, 2021)

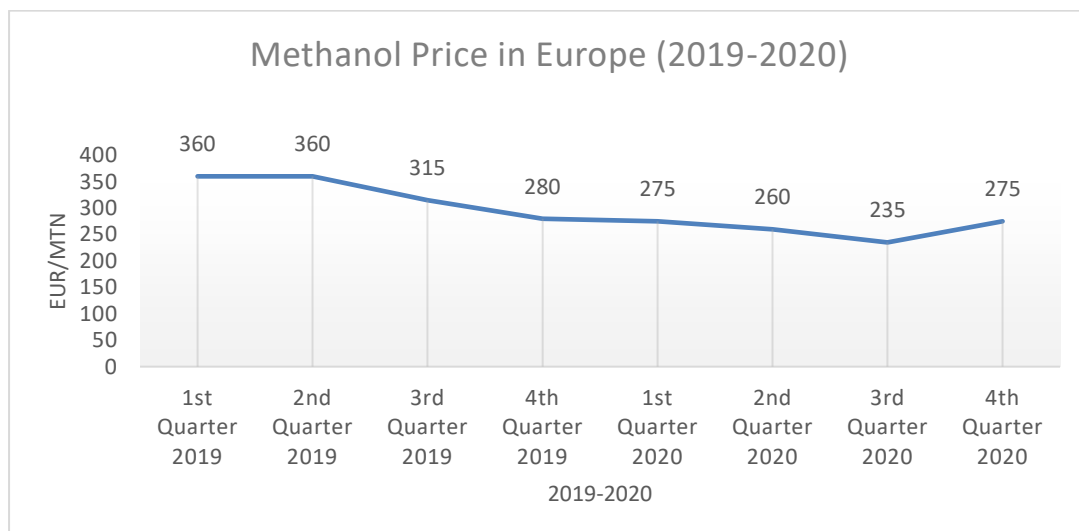


Figure 8-5: Τιμή της μεθανόλης ανά τρίμηνο για το 2019-2020 (Methanex, 2021)

Διακυμάνσεις παρουσιάζει επίσης και η πράσινη μεθανόλη, με την τιμή να κυμαίνεται μεταξύ 320 \$/tn με 770 \$/tn. (IRENA & METHANOL INSTITUTE, 2021).

Γενικότερα η τιμή τόσο της πράσινης μεθανόλης όσο και της συμβατικής αναμένεται να μειωθεί περαιτέρω καθώς ωριμάζει η τεχνολογία και αναμένεται να αυξηθεί η παραγωγή σε 160 εκατομμύρια τόνους μέχρι το 2030 (Harmsen, et al., 2020) και σε 500 τόνους μέχρι το 2050. (IRENA & METHANOL INSTITUTE, 2021)

8.2 Υπολογισμός ετήσιου κόστους καυσίμου για *M/S Jupiter*

Παρακάτω γίνεται ο υπολογισμός του εκτιμώμενου ετήσιου κόστους καυσίμου που απαιτείται προκειμένου να καλύψει τις ενεργειακές ανάγκες το *M/S Jupiter*.

Πριν τη μετασκευή, η ετήσια κατανάλωση *MKI Diesel* είχε ανέλθει στους $m_{\text{consumption}} = 365000$ κιλά ετησίως. Με την τιμή να ανέρχεται στα 377 ευρώ ανά τόνο προκύπτει ότι το ετήσιο κόστος ισοδυναμεί με 137.605€ ανά έτος. (www.scb.se)

Με δεδομένο ότι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του *MKI Diesel* είναι ίση με $L.H.V.,_{DIESEL}=42,6$ MJ/kg και η πυκνότητα είναι ίση με $\rho_{DIESEL}=830$ kg/m³ προκύπτουν τα εξής:

Ετήσιες ανάγκες σε ενέργεια: $E_{\text{total}} = L.H.V.,_{DIESEL} * m_{\text{consumption}} = 15.549.000$ MJ/year

Εφόσον υπολογίστηκαν οι ετήσιες ανάγκες σε ενέργεια ακολουθεί ο υπολογισμός του ετήσιου κόστους καυσίμου για τη μεθανόλη. Τα δεδομένα που ισχύουν είναι ότι η κατώτερη θερμογόνος δύναμη ισούται με $L.H.V.,_{methanol} = 19,9$ MJ/kg ενώ η τιμή της μεθανόλης για την Ευρώπη κατά τον Ιανουάριο του 2021 είναι ίση με $fuel_{\text{current cost}} = 390$ ευρώ / τόνο (Methanex, 2021).

Ετήσια κατανάλωσης μεθανόλης: $m_{\text{methanol}} = \frac{E_{\text{total}}}{L.H.V.,_{methanol}} = 781,36 \frac{\text{tn}}{\text{year}}$

Ετήσιο κόστος καυσίμου: $fuel_{\text{annual cost}} = m_{\text{methanol}} * fuel_{\text{current cost}} = 304.590$ €/year

Τέλος, για τη χρήση της βιομεθανόλης η τιμή που λαμβάνεται υπόψη είναι 500 €/tn οπότε και το κόστος της ετήσιας κατανάλωσης ισοδυναμεί με 390.680€ ανά έτος.

Παρακάτω υπολογίζεται η επί τοις εκατό διαφορά για *MKI Diesel* – μεθανόλη και *MKI Diesel* – βιομεθανόλη.

$$\Delta_1 = \frac{|137.605 - 304.590|}{137.605} * 100\% = 121\% \quad \text{και} \quad \Delta_2 = \frac{|137.605 - 390.680|}{137.605} * 100\% = 184\%$$

8.3 Περιπτώσεις κόστους μετασκευής

Παρακάτω γίνεται παρουσίαση του κόστους μετασκευής για τρεις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται μεθανόλη ως καύσιμο. Οι δύο περιπτώσεις αφορούν πλοία της τάξεως των 10 MW και 24 MW ενώ η τρίτη περίπτωση σχετίζεται με μικρότερα πλοία.

8.3.1 Stena Germanica conversion

Το *ro-pax ferry Stena Germanica* αποτελεί το πρώτο πλοίο το 2015 που μετασκευάστηκε για να χρησιμοποιεί μεθανόλη ως καύσιμο. Οι κινητήρες που χρησιμοποιεί είναι τετράχρονοι διπλού καυσίμου με συνολική ισχύ 24 MW. Το κόστος μετασκευής του υπολογίζεται στα 13.000.000 ευρώ ενώ συνολικά το κόστος ανέρχεται στα 22.000.000 λόγω της μετασκευής των αποθηκευτικών εγκαταστάσεων στη ξηρά και της φορτηγίδας που χρησιμοποιείται για τον ανεφοδιασμό. (Andersson & Salazar, 2015)

8.3.2 New-build tanker

Για την κατασκευή ενός δεξαμενόπλοιου 10 MW που χρησιμοποιεί μεθανόλη ως καύσιμο παρουσιάζονται αναλυτικά τα κόστη στον παρακάτω πίνακα. Από τα δεδομένα προκύπτει ότι η τιμή ανέρχεται σε 270 ευρώ ανά kW. (Karin & Marquez Salazar, 2015) (Andersson & Salazar, 2015)

Μηχανή	825.000 €
Εργασία στη μηχανή	300.000 €
Σύστημα καυσίμου	600.000 €
Δεξαμενές	500.000 €
Σωληνώσεις	500.000 €

Πίνακας 8-10: Κόστη νεότευκτου δεξαμενόπλοιου (Andersson & Salazar, 2015)

8.3.3 Pilot boat

Στην περίπτωση ενός *pilot boat* με εγκατεστημένη ισχύ περίπου 0,8 MW το κόστος κατασκευής προκειμένου να χρησιμοποιεί μεθανόλη είναι επιπλέον 80.000 ευρώ σε σχέση με το *diesel*. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως το κόστος μετασκευής είναι μεγαλύτερο και ανέρχεται στα 100.000 – 130.000 ευρώ. Η διαφορά αυτή προκύπτει εξαιτίας των αλλαγών που απαιτούνται στην ήδη υπάρχουσα εγκατάσταση και αφορούν τη δεξαμενή, τις σωληνώσεις, τη μόνωση, τη διάταξη του χώρου και τον εξαερισμό. (Ramne, et al., 2018)

Κεφάλαιο 9^ο: Συμπεράσματα

Μέσω του σχεδίου μετασκευής του *road ferry M/S Jupiter* παρουσιάζονται σημαντικά ευρήματα αναφορικά με την εφαρμογή της μεθανόλης στη ναυτιλία.

Παρατηρείται πως η λήψη αυστηρότερων μέτρων είναι ο κύριος παράγοντας που ωθεί στην αναζήτηση νέων τεχνολογιών και καυσίμων. Συγκεκριμένα, η θέσπιση του νέου ορίου εκπομπών θείου από 1/1/2020 σε συνδυασμό με τη ανάγκη για μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα κατά 50% σε σχέση με τα επίπεδα του 2008 φανερώνουν την ολοένα και πιο φιλική προς το περιβάλλον τάση της ναυτιλίας.

Το σχέδιο μετασκευής που αναλύθηκε δείχνει ότι η μεθανόλη αποτελεί ένα καύσιμο με σημαντική υποψηφιότητα για να καλύψει τις νέες προκλήσεις στη ναυτιλία. Η εμφάνιση της δεν αποτελεί κάτι καινούργιο για την αγορά αφού αξιοποιείται σε διάφορους άλλους τομείς, καθιστώντας την ως ένα αρκετά εμπορικό προϊόν που μπορεί εύκολα να διατεθεί και ως καύσιμο.

Ως προς την ασφάλεια, για τη μεθανόλη θα πρέπει να ληφθούν υπόψη η τοξικότητα, η φλόγα, το χαμηλό σημείο ανάφλεξης και η ευφλεκτότητα της. Νέοι κανονισμοί σχετικά με την ασφάλεια στα πλοία φανερώνουν το ενδιαφέρον της διεθνούς κοινότητας για την υιοθέτηση της ως ναυτιλιακό καύσιμο.

Τα επιπλέον κόστη που απαιτούνται για την κατασκευή ή τη μετασκευή ήδη υπάρχοντος πλοίου σχετίζονται κατά κύριο λόγο με την ασφάλεια. Συγκεκριμένα, αφορούν το χώρο της δεξαμενής, το δίκτυο καυσίμου και την πυρασφάλεια τα οποία πρέπει να σχεδιάζονται με βάση τη μεθανόλη. Αναφορικά με τον κινητήρα, η τεχνολογία *S.I. – P.F.I.* φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη για εφαρμογή στο άμεσο μέλλον προσφέροντας υψηλές αποδόσεις, χαμηλούς ρύπους και μικρό κόστος.

Στους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν αναφορικά με το κόστος φαίνεται πως η μεθανόλη αποτελεί μια οικονομικά ασύμφορη λύση στην περίπτωση που μελετήθηκε. Παρατηρείται ότι σε σύγκριση με το *MKI Diesel* το κόστος της ετήσιας κατανάλωσης διπλασιάζεται ενώ στην περίπτωση της βιομεθανόλης σχεδόν τριπλασιάζεται. Οι λόγοι που σχετίζονται γύρω από τη διακύμανση της τιμής είναι τόσο η προσφορά και η ζήτηση όσο και η τεχνολογία. Με τη σταθεροποίηση της αγοράς και την αύξηση της ζήτησης αναμένεται μεγαλύτερο ενδιαφέρον από την αγορά και περαιτέρω μείωση των τιμών.

Κλείνοντας, είναι πολύ σημαντικό να επισημανθεί η σημαντικότητα της πράσινης μεθανόλης σχετικά με τους μακροχρόνιους στόχους που έχει θέσει ο *I.M.O.*. Το κόστος της θεωρείται προς το παρόν αρκετά υψηλό, ωστόσο οι νέες προοπτικές που ανοίγονται λόγω της ωρίμανσης της τεχνολογίας και της αύξησης της ζήτησης, μπορεί να ξεπεράσει αυτό το ζήτημα μέχρι το 2030 και να την καταστήσει ως μια βιώσιμη λύση.

Βιβλιογραφία

Ξενογλώσση Βιβλιογραφία

- Andersson, K. & Salazar, C. M., 2015. *Methanol as a marine fuel report*
- Beychok, M., 1975. *Process and environmental technology for producing SNG and liquid fuels.*
- Bomanson, J., Ramne, B. & Molander, P., 2018. *Deliverable D4.1 General arrangement, class documentation.*
- BrassBell, 2012. *Clean Agent FS 49 C2 System: Halon 1301 Replacement Systems.*
- Brynolf, S., 2014. *Environmental assessment of present and future marine fuels.*
- Chatterton, C., 2019. *FUELING THE MARITIME SECTOR: I.M.O 2020 AND BEYOND.*
- Cheng, W.-H. & Kung, H., 1994. *Methanol Production and Use.* New York: M. Dekker.
- Crocco, J., 2002. *The evolution of the Methanol Industry: From Ancient times to the Future.*
- DNV-GL, 2017. Part 6 Chapter 2 Section 6. Στο: *DNV GL Rules for classification.*
- Ellis, J. & Svanberg, M., 2018. *Expected benefits, strategies, and implementation of methanol as a marine fuel for the smaller vessel fleet.*
- Evegren, F., 2017. *proFLASH: Methanol fire detection and extinguishment.*
- Finland, 2016. *AIR POLLUTION AND ENERGY EFFICIENCY: “Study on effects of the entry into force of the global 0.5% fuel oil sulphur content limit on human health.*
- Harmsen, J., Nesterova, N. & Van Kranenburg, K., 2020. *Green Maritime Methanol WP2 Initiation and Benchmark analysis.*
- HoneyWell Gas Detection, 2013. *Gas Book.*
- INTRATEC, 2016. *Economics of Methanol Production from NaturalGas E081120A0.*
- IPCC, 2013. *Climate Change 2013: The physical Science Basis.*
- IRENA AND METHANOL INSTITUTE (2021), *Innovation Outlook: Renewable Methanol*, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi
- Karin, A. & Marquez Salazar, C., 2015. *Methanol as a marine fuel report.*
- Maritime Knowledge Center, 2018. *Methanol as an alternative fuel for vessels.*
- Methanex, 2017. *Methanex: methanol frequently asked questions.*

- Nordic Green, 2019. *Advanced and Double Counting bio-methanol as blend component.*
- Olah, G., Goepfert, A. & Prakash, S., 2009. *Beyond Oil and Gas: The Methanol.*
- Prisljan, P., Kraginc, N. & Piskur, M., 2014. *Monitoring of wood fuel prices in Slovenia, Austria, Italy, Croatia, Romania, Germany, Spain and Ireland.*
- Priyanto, E. M., 2017. *A STRATEGIC DEVELOPMENT OF ALTERNATIVE FUEL INITIATION AND ITS ADAPTATION IN A DEVELOPING COUNTRY: A feasibility study of methanol fuelled domestic passenger ships in Indonesia.*
- Ramne, B. et al., 2018. *GreenPilot – Pilot Boat with Minimal Environmental Impact.*
- Supp, E., 1990. *How to Produce Methanol from Coal.* New York: Springer-Verlag.
- Tunér, M., 2018. *D3.1 Engine Technology, Research, and Development for Methanol in Internal Combustion Engines.*
- Turaga, U., 2019. *Small-scale methanol technologies offer flexibility, cost effectiveness.*
- Verhelst, S., James, T. W. & Vancoillie, J., 2019. *Methanol as a fuel for internal combustion engines.*
- Zannis, T. C., Yfantis, E. A., Pariotis, E. G. & Katsanis, J. S., 2018. *Methanol as Maritime Fuel: Prospects and Challenges.* Piraeus

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αλεξανδρόπουλος, Χ. Δ., 2020. *Εναλλακτικά καύσιμα ναυτιλίας για προσαρμογή στις νέες προδιαγραφές.*
- Βαλαβανίδης, Θ. & Ευσταθίου, Κ., 2010. *Η χημική ένωση του μήνα: Μεθανόλη.*
- Βιτωράτος, Θ., 2020. *Συγκριτική Τεχνοοικονομική Ανάλυση Μεθόδων Παραγωγής Μεθανόλης.*
- Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, Ε., 2020. *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου: Υδρογονοκατεργασία – Υδρογονοπυρόλυση.*
- Κοτρίκλα, Α. Μ., 2015. *Ναυτιλία και Περιβάλλον.*
- Πέππα, Σ. Κ., 2020. *Ο Ευρωπαϊκός Κανονισμός M.R.V. για τις εκπομπές CO2.*
- Σαρρή, Σ., 2016. *Χημική μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα σε μεθανόλη – σύγχρονες τάσεις έρευνας προς την κατεύθυνση της αειφόρου ανάπτυξης.*
- Τρύπατση, Ε. Λ., 2017. *Απογραφή Αέριων Ρύπων από τη Ναυτιλία: Εφαρμογή στο λιμάνι Χίου.*

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

- www.trafikverket.se/farjerederiet/om-farjerederiet/vara-farjor/Vara-farjor/Jupiter/
- www.IMO.com
- [www.wartsila.com/encyclopedia/term/pressure-vacuum-valve-\(p-v-valve\)](http://www.wartsila.com/encyclopedia/term/pressure-vacuum-valve-(p-v-valve))
- www.shipinsight.com/articles/methanol-fuel-what-you-need-to-know/
- www.scb.se/en/finding-statistics/statistics-by-subject-area/prices-and-consumption/producer-and-import-price-index/producer-and-import-price-index/pong/tables-and-graphs/price-indices-for-petroleum-products/diesel-oil-index